

Einbrennsilikonisierung bei pharmazeutischen Glaspackmitteln - Analytische Studien eines Produktionsprozesses



Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

im Fach Pharmazie

eingereicht an der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I

der Humboldt-Universität zu Berlin

von

Apotheker Tobias Mundry
geb. am 26.07.1967 in Kassel

Präsident der Humboldt-Universität zu Berlin
Prof. Dr. Dr. h.c. H. Meyer

Dekan der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I
Prof. Dr. Jürgen P. Rabe

Gutachter/in: 1. Prof. Dr. P. Surmann.....
 2. Prof. Dr. S. Keipert.....
 3. PD. Dr. W. Beier.....

eingereicht am: 19.07.1999

Tag der mündlichen Prüfung: ...12.11.1999

DANKSAGUNG

Bei allen, die mich bei der Erstellung dieser Arbeit unterstützt haben, möchte ich mich herzlich bedanken:

Hr. Professor Peter Surmann für die Betreuung und Diskussion der Arbeit

SCHERING-AG:

Pharmalabor: Hr. Dr. Th. Schurreit für die Überlassung des Themas, die großzügige materielle Unterstützung, das personal management sowie X-faches Lesen und Korrigieren ●● Hr. Dr. J Zürcher für die Arbeitsmöglichkeiten und Nutzung aller Einrichtungen in der Behältnisentwicklung, für Auf- und Ermunterung. ●● Dr. K. Thode, Dr. H.W. Motzkus, Dr. F. Schmidtke, Dr. M. Glienke und Dr. H. Michel für Anregungen und "useful discussions" über Chromatographie, Spektroskopie und Thermoanalyse. ●● *Der gesamten Behältnisentwicklung:* Werner, Ralf, Walli, Anne, Joachim, Ole, Sandra, Elke für die gute Unterhaltung im Labor. Roman ("Raman") Schiller für Hilfreiches bei der Thermoanalyse und wiederholte Erklärungen zu Bedienung und Auswertung. ●● Allen Mitarbeitern der Behältnisentwicklung für ihre Unterstützung und Ermunterung. ●● *IPCH: Struktur- und Spurenanalyse:* Hr. G. Baude und Hr. C. Sievers für die Beratung und Mithilfe bei MS-, GC-MS-, MALDI-TOF-MS-Analysen. ●● Hr. Dr. G. Depke für Beratung und Betreuung von Oberflächen-IR-Messungen. ●● Hr. S. Klemens für Beratung und Durchführung der NMR-Analysen. ●● *Allgemeine Physikochemie:* Hr. Dr. H. Micklautz und Hr. B. Overbeck für die sorgfältige Durchführung der SEC-Messungen und die hilfreichen Erklärungen zu Kalibrierung und Auswertung. ●● *CMC-Ultraschall:* Hr. Dr. G. Rößling für Visionen und Beratung ●● *Parenterale Arzneiformen:* Hr. D. Göritz für anregende Gespräche ●● *Abt. QE-3:* Hr. Dr. G. Fabian und Hr. D. Engelmann für Beratung und Durchführung einiger GC-MS-Analysen. ●● *Glasapparatewerkstatt:* Hr. M. Weigel für die sorgfältige Präparation zahlreicher Glasmuster. ●●

EXTERN:

Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung: Dr. W. Unger, Dr. Th. Gross, Dr. A. Lippitz für die kompetente Durchführung der ESCA-Messungen und die erhellende Diskussion über deren Möglichkeiten und Grenzen. ●● Hr. Dr. W. Österle für die Betreuung der REM-Aufnahmen. ●● *Schott-Glas:* Dr. M. Spallek, Dr. V. Rupertus, Dr. K. Bange, Dr. J. Heinz, Dr. M. Walther und Hr. R. Buffleur für Anregungen, Diskussionen und Interesse an meiner Arbeit. ●● *Analyticon-AG:* Fr. Dr. H. Bruemmer und Hr. Matthias Brose für viele AAS-Messungen und Beratung. ●●

Fa. Dow Corning und Bayer: für die Bereitstellung analytischer Muster von Silikonölen und Silikonölemulsionen. ●● *Institut für Physik der Humboldt-Universität Berlin:* Hr. Prof. Dr. J.P. Rabe für die Betreuung und Diskussion der AFM-Analysen. ●● *Max-Planck-Institut f. Kolloid- und Grenzflächenforschung:* Hr. Dr. K.Lunkenheimer für das Bereitstellen eines Kontaktwinkel-Meßgerätes. ●● Hr. Dr. H.Steinbach für beratende Gespräche. ●● Silke Reimers für unermüdliches Lesen und Fehler-Beseitigen, John für Serien von Grafik-scans. ●● Silke für ihre Geduld, Bestärkung und Nachsicht bei Verspätung und Vergeßlichkeit. ●●

INHALTSVERZEICHNIS

1	EINLEITUNG	1
1.1	Einleitung-Allgemeiner Teil.....	1
1.2	Einleitung – Spezieller Teil	12
1.3	Grenzflächeneigenschaften von Polyorganosiloxanen	21
1.4	Experimentelle Einführung	26
1.5	Ergebnisse der experimentellen Einführung	40
1.6	Interpretation: Ergebnis der Einbrennsilikonisierung.....	42
1.7	Bewertung und Zusammenfassung	42
2	CHEMISCHE OBERFLÄCHENANALYSE SILIKONISierter GLÄSER MIT RÖNTGENPHOTOELEKTRONENSPEKTROSKOPIE.....	47
2.1	Einführung / Definition	47
2.2	Messprinzip	47
2.3	Vergleichende XPS-Analyse unterschiedlich behandelter Glasoberflächen.....	52
2.4	Material und Methodik	52
2.5	Ergebnisse und Diskussion (SS-XPS)	54
2.6	Zusammenfassung.....	71
3	KOMBINIerte XPS/AES VON SILIKONISierten GLASOBERFLÄCHEN: CHARAKTERISIERUNG DES CHEMISCHEN BINDUNGSZUSTANDES DER OBERFLÄCHENATOME	73
3.1	Messprinzip	73
3.2	Material und Methodik	74
3.3	Ergebnisse und Diskussion	76
3.4	Bestimmung chemischer Zustandsformen.....	85
3.5	Winkelaufgelöste XPS-Messungen an Flachglasmodellen aus Schott-DURAN®	88
3.6	Zusammenfassung der Ergebnisse	95

4	DIREKTPYROLYSE – MASSENSPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNG SILIKONISierter GLÄSER.....	99
4.1	Zielsetzung.....	99
4.2	Ergebnisse und Diskussion	100
4.3	Zusammenfassung.....	103
5	VERGLEICHENDE UNTERSUCHUNGEN VERSCHIEDENER GLASOBERFLÄCHEN MIT FLUGZEIT-SEKUNDÄRIONEN- MASSENSPEKTROSKOPIE (TOF-SIMS).....	105
5.1	Messprinzip	105
5.2	Literatur	105
5.3	Material und Methoden.....	107
5.4	Ergebnisse und Diskussion	108
5.5	Zusammenfassung und Bewertung	121
6	ANWENDUNG VERSCHIEDENER IR-SPEKTROSKOPISCHER VERFAHREN ZUR DETEKTION EINER SILIKONDÜNN SCHICHT AUF EINBRENN SILIKONISIERTEN GLÄSERN.....	125
6.1	Auswahl der Techniken	125
6.2	Ergebnisse und Diskussion	127
6.3	Zusammenfassung und Ausblick.....	129
7	RASTERELEKTRONENMIKROSKOPISCHE UNTERSUCHUNG SILIKONISierter UND UNBEHANDELT ER GLASOBERFLÄCHEN	131
7.1	Analysenziel	131
7.2	Material und Methoden.....	131
7.3	Ergebnisse	132
7.4	Zusammenfassung.....	133

8	OBERFLÄCHEN-IMAGING SILIKONISierter GLÄSER DURCH RASTER-KRAFT-MIKROSKOPIE.....	135
8.1	Zielsetzung.....	135
8.2	Experimentelle Daten	135
8.3	Ergebnisse und Diskussion	136
9	CHARAKTERISIERUNG VON SILIKONÖLEN VERSCHIEDENER VISKOSITÄT MIT GRÖSSENAUSSCHLUSS-CHROMATOGRAPHIE.....	139
9.1	Problemstellung	139
9.2	Gel-Permeations-Chromatographie	139
9.3	Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung verschiedenviskoser Silikonöle.....	141
9.4	Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung bei eingebrannten Silikonölen.....	152
9.5	Zusammenfassung.....	160
10	NIEDERMOLEKULARE SILOXANVERBINDUNGEN IN SILIKONÖLEN - GASCHROMATOGRAPHISCHE STUDIE ZU KOMMERZIELLEN PRODUKTEN UND DEREN VERÄNDERUNG DURCH EINBRENN SILIKONISIERUNG.....	163
10.1	Problemstellung	163
10.2	Material und Methoden.....	165
10.3	Ergebnisse und Diskussion	168
10.4	Zusammenfassung.....	181
11	FTIR-SPEKTROSKOPISCHE CHARAKTERISIERUNG VON MEDICAL-GRADE SILIKONÖLEN VOR UND NACH EINBRENN SILIKONISIERUNG AUS WÄSSRIGER EMULSION	183
11.1	Problemstellung	183
11.2	Charakteristiken des IR-Spektrums von Polydimethylsiloxanen.....	184
11.3	Material und Methoden.....	185
11.4	Ergebnisse und Diskussion Teil 1: Relation zur Viskosität.....	188
11.5	Ergebnisse und Diskussion Teil 2: Relation zu mittleren Molekulargewichten	196

11.6	Zusammenfassung und Bewertung	203
12	THERMOGRAVIMETRISCHE STUDIEN ZUR BEWERTUNG VON FLÜCHTIGKEITS- UND VERDAMPFUNGSEIGENSCHAFTEN VON SILIKONÖLEN UND –ÖLEMULSIONEN.....	205
12.1	Problemstellung	205
12.2	Material und Methoden.....	207
12.3	Ergebnisse und Diskussion	208
12.4	Zusammenfassung.....	239
13	EMULGATOREN IN SILIKONÖLEMULSIONEN: ¹H-NMR- + FTIR-STUDIE ZU THERMOSTABILITÄT UND VERHALTEN WÄHREND DER EINBRENN SILIKONISIERUNG	245
13.1	Problemstellung	245
13.2	Chemische Zusammensetzung von Silikonölemulsionen	245
13.3	Material und Methoden.....	248
13.4	Ergebnisse und Diskussion [¹ H-NMR]	253
13.5	Ergebnisse [FTIR]	262
13.6	Zusammenfassung.....	266
14	SPURENANALYTISCHE BESTIMMUNG VON SILIKONÖLEN IN WÄSSRIGEN PARENTERALIA UND -BEHÄLTNISSSEN	269
14.1	Einführung und Problemstellung.....	269
14.2	Auswahl des analytischen Verfahrens	269
14.3	Flammen-AAS als Methode zur Bestimmung von Silikonölspuren in Röntgenkontrastmittel -Infusionslösungen.....	271
14.4	Entwicklung einer Flammen-AAS-Methode	272
14.5	Definitionen / Materialien	272
14.6	Validierung der Flammen-AAS-Methode	274
14.7	Diskussion der Flammen-AAS Ergebnisse	280

14.8	Entwicklung einer Graphitrohr-AAS-Methode	282
14.9	Validierung der Graphitrohr-AAS-Methode	290
14.10	Diskussion der GR-AAS Ergebnisse	296
14.11	Spurenanalyse von Silikonöl in Kontrastmittel-Vials	299
15	ZUSAMMENFASSUNG UND BEWERTUNG DER DISSERTATION.....	303
15.1	Standortbestimmung und Ziel der Arbeit	303
15.2	Ergebnisse des experimentellen Teils	304
15.3	Schlussbetrachtung.....	309
16	LITERATURVERZEICHNIS	311

GLOSSAR

AR-XPS	(oder AR-ESCA) winkelaufgelöste XPS (engl.: angle resolved)
AAS	Atom Absorptions Spektroskopie
AES	1. Atom Emissions Spektroskopie
AES	2. Auger Elektronen Spektroskopie
AFM	atomic force microscopy (= Atomkraftmikroskopie)
ATR	attenuated total reflection (Aufnahmetechnik für Oberflächen-IR-Spektren durch abgeschwächte Totalreflexion an Kristallgrenzflächen)
Bay	Bayer oder Baysilone (Silikonhersteller bzw. Produktbezeichnung)
BE	Bindungsenergie
CASSI	Chemical Abstracts Service Source Index
DC	Dow Corning (Silikonhersteller)
DSC	Differential scanning calorimetry (Differential-Wärmestrom-Kalorimetrie)
DRIFT	diffuse reflectance infrared fourier transform (spectroscopy) IR-Spektrenaufnahme durch Messung der Absorption im diffus gestreuten Licht an unregelmäßigen Oberflächen
EGA	evolved gas analysis (Strukturanalyse gasförmiger Produkte bei TG-Analysen)
ESCA	electron spectroscopy for chemical analysis (Elektronenspektroskopie zur chemischen Analyse) Häufig als Oberbegriff für die Verfahren der Röntgen-Photoelektronen und Augerelektronenspektroskopie
ETA	elektrothermale Atomisierung (Graphitrohr AAS)
eV	Elektronenvolt
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie (spezielles HPLC-Verfahren für Polymere)
FTIR	Fouriertransformations-Infrarot (-Spektroskopie)
FWHM	Full width at half maximum (= Halbwertsbreite von peaks)
HGA	heated graphit atomizer (Graphitrohr-AAS)
HPLC	Hochleistungs-Flüssigchromatographie
ICH	International Conference on Harmonisation
ICP	inductively coupled plasma (Atomisierung über elektrisch erzeugte Plasmen)
Kartusche	zylindrischer Behältniskörper, meist im Sinne einer Großspritze
LMWS	low molecular weight siloxanes = niedermolekulare Siloxane
LOD	limit of detection
LOQ	limit of determination

MALDI	matrix assisted laser desorption ionization (weiches Ionisierungsverfahren für die MS, zusammen mit Flugzeit (-TOF) Analysatoren verwendet)
m/z	Masse/Ladungsverhältnis bei Ionen in der Massenspektroskopie
MGV	Molekulargewichtsverteilung
MIBK	Methylisobutylketon
MIR	multiple internal reflection (Oberflächen-Meßprinzip ähnlich wie ATR)
MS	Massenspektroskopie
NMR	Nuclear magnetic resonance (-spectroscopy)
¹ H-NMR	Protonen-NMR
PDMS	Polydimethylsiloxan
PEG	Polyethylenglycol
PMSSO	Polymethylsilsesquioxan
ppm	parts per million
ppb	parts per billion
PTFE	Polytetrafluorethylen (=Teflon)
RAS	reflection absorption spectroscopy (IR-Meßtechnik von Filmen auf reflektierenden Untergründen durch gerichtete Reflexion)
SIM	selected ion monitoring (= selektives Ionen Monitoring)
SIMS	Sekundärionenmassenspektroskopie
SHI	Shinetsu (Hersteller von Silikonölen/emulsionen)
TG	Thermogravimetrie
TGA	thermogravimetric analysis
TG-MS	Thermogravimetrie-Massenspektroskopie Kopplung
TOF-SIMS	time-of-flight secondary ion mass spectroscopy = Flugzeit-Sekundärionenmassenspektroskopie
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RKM	Röntgenkontrastmittel
RSA	relative Standardabweichung
SFM	scanning force microscopy (= Rasterkraftmikroskopie)
UV	Ultraviolett (-Spektroskopie)
Vial	engl.: Injektionsflasche oder Probengefäß (üblicherweise 1-20 ml Volumen)
XPS	Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (X-ray-photoelectron-Spectroscopy)
XRCM	Bezeichnung für Röntgenkontrastmittel (X-ray-contrast-medium)
Zeeman-Korrektur	Kompensation der AAS-Untergrundabsorption durch Anlegen hochfrequenter Magnetwechselfelder

1 EINLEITUNG

1.1 EINLEITUNG-ALLGEMEINER TEIL

Der Einsatz von Silikonen in der Industrie ist weit verbreitet und hat seit den 50er Jahren auf breiter Basis Einzug in die unterschiedlichsten Branchen gefunden. Die Möglichkeiten, Silikone in beliebiger Weise zu funktionalisieren und für spezielle Anforderungen gezielt zu synthetisieren, hat zur Etablierung in den verschiedensten Industriezweigen geführt. Dabei kommen die Silikone in stufenlosen Übergängen von flüssigen über halbfeste (plastische) sowie elastischen und schließlich festen Qualitäten zum Einsatz. Mitbestimmend für diese weitreichende Verwendung ist in erster Linie ihre zumeist ausgeprägte Inertheit sowie hohe Thermostabilität.

Außer ihrem Vermögen, als Wirkstoffe eingesetzt werden zu können, sind Silikone in noch größerem Maße als Hilfsstoffe geeignet, um diversen Produkten verbesserte Eigenschaften zu verleihen oder um deren Verarbeitbarkeit zu optimieren. Von den Anwendungsmöglichkeiten als Hilfsstoff seien hier einige genannt:

- | | |
|--------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| • Glas-/Keramikindustrie | Korrosionsschutz, Formentrennmittel, Hydrophobierungsmittel |
| • Textilindustrie | Faserhydrophobierung, Imprägnierung |
| • Papierindustrie | Trennmittel, Reduktion von elektrostatischer Aufladung |
| • Bautenschutz | Verringerung der Benetzung, Frostschutz, Staub und Schmutzabweisung |
| • Getränkeindustrie | Entschäumer, Glasvergütung |
| • Gummiindustrie | Formentrennmittel |
| • Medizin | plastische Chirurgie, Medizinprodukte, Gleitmittel |
| • Pharmazie | Bestandteil von Salbengrundlagen, Gleitmittel, Hydrophobierungsmittel für Gläser, Arzneistoff / Antidot |

Eine sehr umfassende Übersicht über die Chemie und technischen Anwendungen von allen Arten von Silikonen gibt Walter Noll in seinem 1968 erschienene Werk [1]. Weitere, kürzere Übersichtsartikel finden sich bei Moretto [2] und Tomanek [3].

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden pharmazeutische Anwendungen im Bereich der Primärpackmittel für Parenteralia näher untersucht.

Da der Begriff Silikone für eine große Anzahl von Substanzen gebräuchlich ist, wird an dieser Stelle bereits eine Präzisierung für die folgenden Abschnitte vorgenommen. Der Begriff Silikone steht im weiteren ausschließlich für die flüssigen Vertreter dieser Stoffgruppe, die Silikonöle.

1.1.1 Chemie / Nomenklatur und physikalische Eigenschaften

1.1.1.1 Chemische Konstitution

Bei den Silikonölen handelt es sich um polydisperse Gemische unterschiedlich langer und unterschiedlich substituierter, linearer oder cyclischer Siloxanketten. Die Gemische entstehen in katalysierten Syntheseprozessen. Die Darstellung monodisperser Polysiloxane ist technisch ebenfalls möglich, sie ist jedoch aufwendig und erfordert spezielle Aufreinigungen [4]. Die Polysiloxane bestehen aus alternierenden Atomen von Silicium und Sauerstoff, so daß das charakteristische Merkmal die Si-O-Si -(= Siloxan-) Bindung im Molekülverband ist. An den beiden freibleibenden Valenzen des Siliciums sind verschiedene Substituenten möglich, jedoch ist für die folgenden analytischen Betrachtungen nur die Dimethyl-Variante von Bedeutung.

Chemisch korrekt bezeichnet sind die behandelten Silikonöle also Polydimethylsiloxane, die im allgemeinen als PDMS abgekürzt werden. Sie werden durch nachstehende Formel charakterisiert:

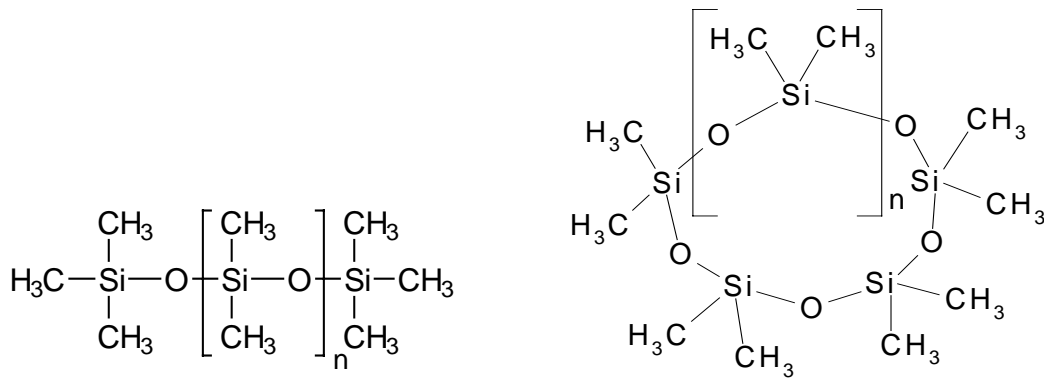


Abb. 1 Struktur von linearen (links) und cyclischen Polydimethylsiloxanen (rechts)

Die Reste am Silicium können auch mit weiteren Siloxanbindungen abgesättigt sein; auf diese Weise kommt man zu verzweigten und vernetzten Silikonen. Erstere bilden dann die Silikonharze, letztere die Silikonelastomere.

1.1.1.2 Nomenklatur

Je nach Funktionalität der Siliciumgruppe (mono-, di-, tri- oder tetrafunktionell) hat man die symbolischen Schreibweisen M, D, T und Q eingeführt:

[M]	=	$R_3SiO_{1/2}$
[D]	=	$R_2SiO_{2/2}$
[T]	=	$RSiO_{3/2}$
[Q]	=	$SiO_{4/2}$

Man kann nach Noll [1] die folgenden Gruppen unterscheiden:

- **lineare Polysiloxane:** sind kettenförmig aus difunktionellen Siloxaneinheiten aufgebaut und enthalten monofunktionelle Endgruppen; Bautyp $[MD_nM]$ od. $R_3SiO[R_2SiO]_n SiR_3$, im Formelbild ($R=CH_3$).
- **verzweigte Polysiloxane:** sind ring- oder kettenförmig aus trifunktionellen oder tetrafunktionellen Siloxan-Einheiten aufgebaut; Bautyp $[M_nD_mT_n]$.
- **cyclische Polysiloxane:** sind ringförmig aus difunktionellen Siloxan-Einheiten aufgebaut; Bautyp $[D_n]$.
- **vernetzte Polymere:** sind ketten- oder ringförmige Moleküle, die mit Hilfe von T- u. Q-Einheiten zu zwei- oder dreidimensionalen Netzwerken verknüpft sind.

1.1.1.3 Physikalische Eigenschaften

Silikonöle sind klare, farblose, neutrale, geruchsfreie, hydrophobe Flüssigkeiten, löslich in Benzol, Toluol und aliphatischen sowie chlorierten Kohlenwasserstoffen.

Kenngrößen:

- Molekulargewicht: 1000–150000 [g/mol]
- Dichte: 0.90–0.97 [g/ml]
- Viskosität: 10–1000000 [cSt.] (kaum temperaturabhängig)
- Stockpunkt: –80 bis –40 [° C]
- Schmelzpunkt: >200 [° C]
- Siedepunkt: läßt sich nur für die sehr niedrigviskosen Öle im Vakuum angeben: die Öle der Viskosität 10–35 cSt. sieden bei ca. 0.5 mbar oberhalb von 200° C

Für die höherviskosen Öle kann nur noch eine Flüchtigkeit in % Masse angegeben werden.

Die Beziehung zwischen Molekulargewicht, Viskosität und Anzahl der enthaltenen Siloxan-einheiten läßt sich für die linearen Polydimethylsiloxane wie folgt aufstellen:

Viskosität [cSt.]	Molekulargewicht	Siloxaneinheiten
0.65	162	2
10	1200	16
100	6700	90
1000	30000	406
10000	60000	810
100000	103000	1400

Tab. 1 Molekulargewicht von Siliconölen (modifiziert nach [5])

1.1.1.4 Synthese

Bei der industriell am häufigsten verwendete Synthese von PDMS werden im ersten Schritt in einer Müller-Rochow Synthese aus Silicium und Methylchlorid verschiedene Chlormethylsilane gebildet (z.B. Dichlordimethylsilan):



Diese werden destillativ getrennt und das erhaltene Dichlordimethylsilan wird durch Hydrolyse oder Methanolyse in Cyclosiloxane und Dihydroxysiloxane umgesetzt:

Hydrolyse:

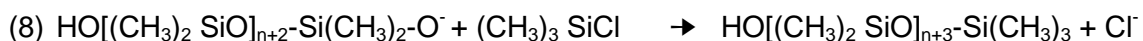
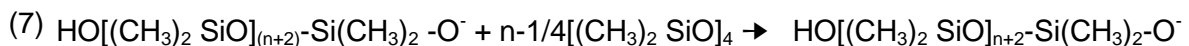


Methanolyse:



Bei der anschließenden Cyclisierung erhöht man die Ausbeute an niedermolekularen Cyclen, indem man die erhaltene Mischung mit KOH versetzt. Dabei entstehen die cyclischen Polysiloxane Octamethylcyclotetrasiloxan (D_4) und Decamethylcyclopentasiloxan (D_5), welche spontan aus der Reaktionslösung abdestillieren und damit das Gleichgewicht nach rechts verschieben.

Sie bilden die Grundlage für die entweder sauer (kationisch) oder alkalisch (anionisch) katalysierte Polymerisation, in der dann Polydimethylsiloxane mit α, ω -Hydroxy-Funktionen entstehen. Die Reaktionsmischung wird neutralisiert und durch Zugabe von Trimethylchlorsilan Trimethylsiloxy-Endgruppen eingeführt. Nachfolgende Reaktionsgleichungen zeigen als Beispiel eine alkalisch katalysierte Synthese [(6) = Startreaktion; (7) = Kettenwachstum; (8) = Kettenabbruch)].



Die aus der Hydrolyse oder Methanolyse erhaltenen Hydroxysiloxane können auch ohne vorhergehende Cyclisierung durch sauer katalysierte Polykondensation weiter in PDMS übergeführt werden. Tab. 2 gibt einen Überblick über die gängigsten industriellen Syntheseverfahren:

Verfahren	anionische Polymerisation	kationische Polymerisation	Polykondensation
Startmaterial	D ₄	D ₄	HO[(CH ₃) ₂ SiO] _n H
Katalysator	KOH	H ₂ SO ₄	(PNCI ₂) _x
Konz. Katalysator [ppm]	5 - 20	100 - 1000	5 - 200
Polymerisationszeit [min]	10 - 90	15 - 30	10 - 20
Reaktionstemperatur [° C]	140 - 180	20 - 160	40 - 160
Flüchtige Oligomere in der Reaktionsmischung [%]	13	13	2
Regulator	MD _x M	MD _x M	[R(CH ₃) ₂ Si] ₂ NH
Neutralisierung	H ₃ PO ₄	ZnO / Na ₂ CO ₃	Amine

Tab. 2 Synthese von Polydimethylsiloxan (modifiziert nach Moretto et al. [2])

Die Kinetik der Polymerisationsreaktion von PDMS bei saurer und basischer Katalyse sowie die Molekulargewichtsverteilungen von cyclischen und linearen PDMS nach Einstellung eines Gleichgewichtes wurden ausgiebig von Carmichael und Heffel untersucht [6,7].

1.1.2 Hersteller und Typen von Silikonölen

Es gibt zahlreiche Hersteller von Silikonprodukten, von denen hier nur die wichtigsten erwähnt werden sollen.

- 1.) Dow Corning Corporation in Midland, Michigan, U.S.A. Europa
Dow Corning healthcare industries Cedex Frankreich
- 2.) Bayer Industrieprodukte GmbH & Co. KG, Leverkusen, Deutschland
- 3.) Wacker-Chemie GmbH, München, Deutschland

Alle drei Konzerne haben Firmen- und Vertriebssitze weltweit.

ad 1.) Die Fa. **Dow Corning** ist ohne Einschränkung der wichtigste Produzent und Vertreiber von Silikonölen und sonstigen Silikonprodukten. Hier sind auch die umfangreichsten Forschungsarbeiten sowohl zu Chemie und Analytik als auch zur Toxikologie von Silikonen durchgeführt worden.

So wurde das von A. L. Smith verfaßte Buch über die Analytik von Silikonen [8] ausschließlich von Mitarbeitern von Dow Corning gestaltet. Die 1991 erschienene Neuauflage [9] aktualisiert das Wissen und belegt die führende Position der Dow Corning-Analytiker in dieser Hinsicht.

Die für den medizinisch pharmazeutischen Bereich relevanten Produkte sind:

- DC 360 Medical Fluid , Viskosität 20, 100, 350, 1000 + 12500 [cSt.]
- DC 360 Medical Grade Emulsion 36% NF (enthält 350 cSt. Silikonöl)

ad 2.) Der **Bayer-Konzern** (seit 1998: GE-Bayer-Silicones) bietet ebenfalls Silikonöle für verschiedenste Zwecke an.

Der Name eines Bayer-Mitarbeiters ist mit dem Fortschritt in der Silikonforschung eng verbunden: Walter Noll. Er kann sogar als Wegbereiter der modernen Silikonforschung in Deutschland angesehen werden, wobei weniger die chemische Analytik als viel mehr die

Grenzflächeneigenschaften von Silikonölen sehr intensiv analysiert wurden. Die umfangreichen Arbeiten bilden noch immer die Basis für die heutigen Untersuchungen. 1968 faßte er Chemie und Technologie der Silikone in einem Standardwerk zusammen [1], welches noch heute weitreichende Gültigkeit hat.

Die für die pharmazeutische Industrie bedeutenden Silikonöle sind:

- Baysilone-Öl-MPH, Viskosität 50, 100, 300, 350, 500, 1000, 1500 + 12500 [cSt.]
- Baysilone-Ölemulsion-H : enthält Baysilone-Öl-M 100
- Silikonölemulsion GE-SM 2035 (36%)

ad 3.) Auch von **Wacker-Chemie** wird ein umfangreiches Sortiment an Silikonprodukten angeboten. Die Silikonöle, deren Eigenschaften den Monografien "Dimeticon" von USP und EuAB entsprechen, heißen Silikonöl AKF und sind in allen Viskositätsstufen verfügbar. Zur Glashydrophobierung wird auch eine wäßrige Emulsion angeboten:

- Silikonölemulsion Pharsil E10-49 (36%, nichtionogen)

Zusammensetzung von wäßrigen Silikonölemulsionen:

(allgemeine Angaben über Produkte verschiedener Hersteller)

- Konzentration ca. 36%
- Emulgatoren vom nichtionischen Typ mit PEG-Anteilen
- teilweise Konservierungsmittel auf Basis aromatischer Carbonsäuren

1.1.3 Pharmazeutische Verwendung von Silikonölen

Von der therapeutischen Verwendung als Arzneistoff ist die Anwendung als Hilfsstoff zu unterscheiden.

1.1.3.1 Therapeutische Verwendung

In der Arzneitherapie hat das Polydimethylsiloxan wegen seiner ausgeprägten Oberflächenaktivität als Entschäumer Eingang gefunden. Als INN-Bezeichnung für den Stoff wurde Dimeticon festgelegt. Oral eingenommen werden Flüssigkeitsblasen im Magen-Darm-Trakt rasch zerstört. Dies wird zur Behandlung von Meteorismus und Flatulenz ausgenutzt (Handelspräparate u.a.: Rennie-Defarin[®], Lefax[®], SAB-simplex[®]). Wichtig ist auch die Stellung des Dimeticons als Notfallmedikament, welches bei oralen Vergiftungen mit Tensiden oder ähnlich schäumenden Substanzen unter Umständen lebensrettend wirkt, oder Aspirationpneumonien zu verhindern vermag.

Nennenswert ist auch noch die Verwendung als Bestandteil von Salbengrundlagen v.a. in Hautschutzsalben (wegen ihrer hohen Hydrophobizität). Sie werden daher "bei Harninkontinenz, zur Prophylaxe von Dekubitus und Windeldermatitis und ähnlichen Indikationen (...)" eingesetzt [10].

1.1.3.2 Verwendung als Hilfsstoff

Vor allem bei der Herstellung von festen, einzeldosierten Arzneiformen werden Silikone in Form von Überzügen eingesetzt. Bei Tabletten, Dragees und Gelatinekapseln lassen sich dadurch die Lagerbeständigkeit und Wasserdurchlässigkeit verbessern.

Bei der Tablettierung werden Silikone als Formentrennmittel zugesetzt.

Wichtiger ist jedoch der Einsatz der Silikonöle im Primärpackmittelbereich, hauptsächlich in der Parenteralia-Fertigung für folgende Einsatzgebiete:

- ➔ **Hydrophobisierung** der Innenoberflächen von Glaspackmitteln durch Einbrennsilikonisierung
 - geringe Wandhaftung von Lösungen und Emulsionen, Optimierung der Entnehmbarkeit durch verbessertes Ablaufverhalten
 - Beeinflussung der Adsorption von Arznei- oder Hilfsstoffen an der Glaswand (Bei den meist wäßrigen Arzneimitteln ist eine Verringerung der Adsorption erwünscht)
- ➔ Verwendung als **Gleitmittel** in vorgefüllten Glasspritzen und -kartuschen, Aufbringen ebenfalls durch Einbrennsilikonisierung
 - Haft- und Gleitreibungsreduktion zwischen Wand und Gummistopfen
 - Gewährleistung von Funktionalität und Sicherheit
 - erhöhte Bruchsicherheit
- ➔ Verwendung in Kunststoffspritzen und -kartuschen als Gleit- und Hydrophobiermittel Einbringen durch Verdünnungsverfahren, kein Einbrennen möglich.
- ➔ Silikonisierung von Gummistopfen (Waschverfahren)
 - als **Formentrennmittel** in der Produktion [11]
 - als **Trennmittel** (Bulkware)
 - zur Verbesserung der Verarbeitbarkeit
 - zur Haft- und Gleitreibungsreduktion in Spritzen

1.1.4 Arzneibücher

Von Bedeutung sind vor allem die Monographien des EuAB und der USP 23, speziell im NF 18. Während die USP nur eine Monographie zu diesem Thema führt (= "Dimethicone"), gibt es im Europäischen Arzneibuch zwei Monographien zu Silikonölen:

"Dimeticon" beschreibt den als Entschäumer verwendeten Arzneistoff, wobei eine chemische Spezifizierung als reines Polydimethylsiloxan mit Trimethylsiloxyl-Endgruppen wie in der USP nicht vorgenommen wird. Die zweite Monographie "Silikonöl als Gleitmittel" ist Grundlage für die Anwendung von PDMS in der Packmittelvergütung. Die Spezifikationen der Arzneibücher sind in der folgenden Tab. 3 zusammengefaßt:

Arzneibuch ⇒ Monographie ⇒	Pharm. Eur.	Pharm. Eur.	USP NF 18 Dimethicone "Arzneistoff"
Chemie	PDMS	PDMS	PDMS mit TMS – Endgruppe
Polymerisationsgrad	n = 400-1200	n = 20-400	-----
Viskosität [cSt.]	1000-30000	20-1000	20–12500
Identität	<ul style="list-style-type: none"> kinematische Viskosität bei 25° C IR – Spektrum entspricht Silikonöl CRS Chromotropsäure-reaktion 	<ul style="list-style-type: none"> kinematische Viskosität bei 25° C IR – Spektrum entspricht Silikonöl CRS Chromotropsäure-reaktion 	<ul style="list-style-type: none"> IR – Spektrum entspricht PDMS CRS
sauer reagierende Substanzen	0.15 ml 0.01 N NaOH / 2 g (Bromthymolblau)	0.15 ml 0.01 N NaOH / 2g (Bromthymolblau)	0.10 ml 0.05 N KOH / 15 g (Bromphenolblau)
Mineralöle	< 0.1 ppm Chinin-SO ₄	< 0.1 ppm Chinin-SO ₄	-----
Phenylverbindungen	Brechungsindex n < 1.410	UV-Absorption < 0.2 5g in 10 ml Cyclohexan	n = 1.4013-1.4053 25° C (1000 + 350 cSt.)
Flüchtige Bestandteile (gravimetrisch)	< 2 % 2 g / 24h bei 150° C	< 0.3 % 1 g / 2h bei 150° C	< 2 % 15 g / 4h bei 200° C
Schwermetalle	< 5 ppm (Dithizon)	< 5 ppm (Dithizon)	< 10 ppm (H ₂ S - Nd.↓)
spezifisches Gewicht	-	-	0.967-0.975 für 1000 cSt.
Pyrogene	-	-	Kaninchen
System.Injektionstest	-	-	Mäuse
Intracutan-Reiztest	-	-	Kaninchen

Tab. 3 Silikonölspezifikation durch verschiedene Arzneibücher

Außerdem werden im jeweiligen Reagenzienteil von der USP "Polydimethylsiloxane RS" und im EuAB "Polydimethylsiloxane R" spezifiziert (sowie einige Phenylmethylsilikone als Stationärphasen in der GC).

Das japanische Arzneibuch führt Silikonöl nur im Reagenzienteil mit der Spezifikation einer Viskosität zwischen 20 und 100 cSt.

1.1.5 Medizinische Verwendung von Silikonölen

Im medizinischen Bereich werden Silikone ebenfalls häufig eingesetzt. Flüssige oder plastisch-gelartige Silikone werden vor allem in der rekonstruktiven bzw. kosmetischen Chirurgie eingesetzt. In Brustimplantaten, die nach Brustabnahme oder nur zum Zweck der Brustvergrößerung in den Körper eingebracht werden, befinden sich eine Vielzahl unterschiedlicher Silikone, die nicht nur auf Dimethylsiloxane beschränkt sind. Sogenannte medical-grade Silikonöle werden injiziert, um kosmetische Verbesserungen des Aussehens im Gesichtsbereich zu bewirken. Eine Zusammenfassung und Bewertung geben Selmanowitz und Orentreich [12].

Silikonöle kommen weiterhin als Gleitmittel für Blasenkateter zum Einsatz.

Wichtig ist auch die Verwendung von Silikonölen zur Beschichtung von Kanülen verschiedener Art. Durch die Silikonisierung wird die Gleitreibung beim Durchstechen der Haut reduziert, so daß die Penetration weniger schmerzhaft ist [13]. Beim Durchstechen von Gummistopfen auf Injektionsflaschen wird ebenfalls weniger Kraft benötigt.

Auch Einmalartikel wie sterile Spritzen sind, wenn Gummistopfen verwendet werden, silikonisiert, um eine sichere und funktionelle Anwendung zu ermöglichen.

1.1.6 Medical-grade Silikonöl

Der in der Literatur und vor allem von Herstellern häufig verwendete Begriff "medical-grade" ist nicht eindeutig definiert. Es sollen damit Silikonölqualitäten beschrieben werden, welche für den Gebrauch im medizinisch-pharmazeutischen Bereich geeignet sind.

Im Fall der Produkte der Fa. Dow Corning sind dies die Silikonöle mit der Zusatzbezeichnung "medical-fluid" oder "medical-grade-emulsion" für die Silikonölemulsion. Sie entsprechen in ihren Eigenschaften der Monographie Dimeticone des National Formulary in der USP 23.

Nach Riffkin [13] versteht der Hersteller darunter, daß die Biokompatibilität durch Studien belegt wurde. Die Ergebnisse sind dann Bestandteil der Produktinformation [13].

Die Bayer AG vertreibt unter dem Namen Baysilone-Öl MPH reine PDMS-Öle, die für die Verwendung im Medizin- und Pharmabereich spezifiziert sind. Dies schließt die Konformität mit den Monographien des Europäischen Arzneibuches ein.

Unter der Produktbezeichnung Silikonöl AK bringt die Fa. Wacker-Chemie AG diese Öle auf den Markt.

Bei Selmanowitz [12] wird darunter sowohl Partikelfreiheit und Sterilität des Produktes als auch das Freisein von Zusätzen verstanden.

Braley [14] teilt medical-grade Silikone in Silikongummi für medizinische Zwecke und medical-grade Silikonöle ein. Die erstgenannten unterscheiden sich von gewöhnlichem Gummi durch ein nur kleines Spektrum von Zuschlagstoffen wie Vulkanisierinitiatoren und Füllstoffen, die als unbedenklich gelten und für das Material zugelassen sind. Medical-grade-Silikonöle gewährleisten "physiologische Indifferenz" [14].

1.1.7 Toxikologische Bewertung von Silikonölen

1.1.7.1 Allgemeines

Die Bewertung der Effekte von flüssigen Silikonen ist seit dem Beginn der Verwendung im medizinisch-pharmazeutischen Bereich nicht eindeutig.

Aufgrund der chemischen Inertheit der Silikonöle sind keine direkten Gefahren zu erwarten, wenn diese Substanzen in den menschlichen Körper eingebracht werden. Dies reflektiert auch die herstellernahe wissenschaftliche Meinung [15]. Von unabhängigen Kreisen werden die Unbedenklichkeit jedoch auch angezweifelt und gesundheitliche Risiken angenommen [16].

Trotz der Vielfalt der eingesetzten Produkte hinsichtlich Molekulargewicht und Viskosität im Bereich der flüssigen Silikone sind die Aussagen über deren physiologischen Eigenschaften wahrscheinlich als übergreifend gültig anzusehen. Allenfalls für sehr niedermolekulare lineare und cyclische Siloxane können höhere Reaktionsbereitschaft und damit abweichendes Verhalten angenommen werden.

Je nach Einsatzgebiet bzw. Aufnahmeweg in den Körper bestehen Erfahrungen zur physiologischen Verträglichkeit, die durch Studien belegt wurden.

Eine Diskussion der toxikologischen Aspekte von Silikonölprodukten wurde 1988 von Smith et al. [17] vorgenommen. Einen monographischen Artikel zur Bewertung des Einsatzes in der kosmetisch-rekonstruktiven Chirurgie verfaßten Selmanowitz und Orentreich [12]. Einige andere Autoren trugen ebenfalls toxikologische Aspekte von flüssigen Silikonölen zusammen [15,16,18,19].

Ein großer Teil der Studien [15,20,21] wurde unter Federführung der Fa. Dow Corning durchgeführt, um die Unbedenklichkeit ihrer Produkte zu belegen. Die Beurteilung der Ergebnisse muß deswegen gerade hier sehr vorsichtig erfolgen.

Auf Anfrage ist eine Zusammenfassung der Biokompatibilitätsdaten der Silikonöle mit den Ergebnissen der aktuellen Studien ("internal reports") [22] zugänglich.

1.1.7.2 Toxizität von injizierten Silikonölen

Dieses Thema ist beim Einsatz von Silikonöl in parenteralen Arzneiformen wie Spritzen, Kartuschen oder Vials wichtig, weil bei der Applikation der entsprechenden Arzneimittel eine Injektion geringer Mengen von Silikonölen nicht ausgeschlossen werden kann. Aber auch für die Verwendung der Silikonöle in der plastischen Chirurgie ist diese Betrachtung relevant.

Andrews [23] untersuchte die zelluläre Reaktion nach der Injektion von Silikonöl in Bindegewebe von Mäusen. Verwendet wurde DC-360 medical-fluid. Anhand der histologischen Untersuchung verschiedener Organe konnte keine klinisch relevante Veränderung festgestellt werden. Es zeigte sich, daß die Silikonpartikel nicht nur von Makrophagen, sondern auch von Monozyten und Neutrophilen phagozytiert wurden. Die betreffenden Makrophagen bildeten dabei durchscheinende Vakuolen, in denen das Silikon abgelagert wurde.

Calandra et.al [15] berichten über Reaktionen auf die intradermale und subkutane Injektion von Silikonölen einer Viskosität zwischen 0.65 und 12500 cSt. Irritationen imponierten danach nur bei Hexamethyldisiloxan, dem kurzkettigsten linearen Oligomer. Subsumierend kommen sie zum Ergebnis, daß Polydimethylsiloxane "bemerkenswert unproblematisch" hinsichtlich toxikologischer Probleme sind.

Hawthorne [24] publizierte über hämatologische Effekte nach subcutaner Injektion von Silikonölen. Zwar bildeten einige rote Blutkörperchen multiple Vacuolen in der Cytoplasmaperipherie aus, doch blieb dieser Befund ohne klinische Relevanz. An weißen Blutzellen ebenso wie am Differentialblutbild ließen sich keine Veränderungen feststellen [24,16]. Bei intravenöser Injektion von Silikonöl DC 200 (350 cSt.) wurde eine Dosis von 0.1 g/kg von Kaninchen ohne ersichtliche Symptome vertragen. In der gleichen Studie wurde eine LD₅₀ von 0.5 g/kg ebenfalls an Kaninchen festgestellt. Die Todesursache war dabei eine Akku-

mulation von Silikonem in den Lungen [19] (Embolie). Dies bestätigt bereits früher geäußerte Vermutungen [24].

Kimura et al. [19] berichten über eine Studie nach intravenöser Injektion des Entschäumers „Antifoam A“ von Dow Corning (PDMS). Dabei wurde an Hunden eine LD₅₀ von ca. 1 ml/kg festgestellt. Todesursache waren ebenfalls embolische Prozesse in der Lunge. Intraarteriell lag die LD₅₀ erwartungsgemäß viel niedriger bei 0.02 ml/kg [19].

Selmanowitz und Orentreich [12] beobachteten ebenfalls eine leichte Phagozytoseaktivität und ein geringes Ausmaß einer Riesenzellbildung, die jedoch keine Entzündungsprozesse oder Granulombildung nach sich zog. Bei Injektion ins Gewebe kommt es teilweise zu einer leichten Fibrosebildung, deren Exazerbation aber überraschenderweise durch intermittierende Applikation von geringen Mengen Silikonöl vermieden werden kann [12].

Auftretende lokale Entzündungsreaktionen können mit Kortikosteroiden leicht behandelt werden [12]. Andere Autoren [16] bezweifeln jedoch die hier nachgewiesene hohe biologische Verträglichkeit und weisen ihrerseits auf bestehende Risiken hin.

1.1.7.3 Orale Toxizität

Oral aufgenommen werden die Silikone nahezu gar nicht resorbiert [19]. Nur sehr kurzkettige Oligomere können zu einem bestimmten Anteil aufgenommen werden. Der größte Anteil findet sich unverändert in der Faeces wieder, nur geringe Mengen werden renal ausgeschieden [15].

Eine Biotransformation von Siloxanen im menschlichen Körper wird nicht angenommen. Dennoch könnten die nach Injektion und oraler Aufnahme geringen im Urin auftretenden Mengen möglicherweise metabolisch verändert sein [15]. Daten über nachgewiesene Metaboliten existieren jedoch nicht [15].

Ein weniger kontroverses Bild als bei der parenteralen Toxizität zeigt die Literatur betreffend der Verträglichkeit von Silikonölen bei oraler Aufnahme. Die Bewertung spielt hinsichtlich des Einsatzes als Antiflatulenzmittel als auch seiner Verwendung als Entschäumer in Fruchtsaftgetränken und Bier eine Rolle.

Calandra et al. [15] schließen aus den Ergebnissen einer 2-jährigen hochdosierten Studie mit PDMS-Ölen einer Viskosität zwischen 0.65 und 60000 cSt. mit und ohne signifikanten Gehalt von niedermolekularen oder cyclischen Spezies, daß sich keine Hinweise auf eine akute Toxizität oder Karzinogenität ergeben. Letztere wurde bei Kaninchen mit einer LD₅₀ von ca. 50 g/kg bestimmt [19].

MacDonald et al. [25] konnten in einem 90 Tage dauernden Versuch an Ratten mit 1% Silikon in der Nahrung keine Symptome einer subakuten Toxizität finden.

Rowe et al. [21] fanden ebenfalls keine toxischen Effekte bei oraler Verabreichung von einigen Dow Corning-Silikonölen, die teilweise auch andere Substituenten statt Methylgruppen enthielten.

Bei einer anderen Studie [19] fanden sich Schäden im renalen Tubulusapparat nach der Anwendung einer einprozentigen Silikondiät.

1.1.7.4 Karzinogenität

Nach verschiedenen Autoren kann eine krebserzeugende Wirkung durch reine Polydimethylsiloxane nicht angenommen werden. Bei der Auswertung der Krebsinzidenz von 10000 mit PDMS plastisch behandelten Patienten konnte kein Zusammenhang zwischen Injektion und Krebsrate gefunden werden [13]. Bischoff berichtet jedoch über eine Studie an weiblichen Mäusen, bei denen die Karzinomrate nach Injektion von Silikonöl in den Brustbereich signifikant anstieg [15].

Bis heute wurde dieser Befund nicht eindeutig abgesichert, obwohl immer wieder versucht wurde, Zusammenhänge zwischen z.B. Brustimplantaten und Mammakarzinomen herauszufinden [26].

1.1.7.5 Immunogenität

Viel intensiver diskutiert wird der Zusammenhang zwischen Silikonimplantation und Folgeerkrankungen wie Sklerodermie oder Autoimmunerkrankungen wie rheumatoider Arthritis [27,28]. Auch das Auftreten von Bindegewbserkrankungen wird kontrovers beurteilt [29,30]. Es zeigt sich aber, daß in diesem Bereich mit hoher Wahrscheinlichkeit Zusammenhänge bestehen.

1.2 EINLEITUNG – SPEZIELLER TEIL

1.2.1 Silikonisierung von Glas

Von den industriellen Silikonisierverfahren ist besonders die Glassilikonisierung von Bedeutung, ein komplexer Prozess, welcher spezielle Wechselwirkungen zwischen Glasoberfläche und Silikonölbeschichtung bewirkt. Das gewünschte Ergebnis ist eine dauerhafte und chemisch beständige Hydrophobisierung der Glasflächen sowie der Verbleib einer gleitfähigen Schicht im Falle von vorgefüllten Spritzen und Kartuschen.

Dadurch wird einerseits das bereits erwähnte Ablaufverhalten (1.1.3.2) von hydrophilen Inhalten bewirkt (siehe Abb. 14 / Abb. 15) und andererseits die Funktionalität gewährleistet.

Die Glassilikonisierung ist nicht auf die Hohlglas-verarbeitenden Industriezweige beschränkt. So werden auch Windschutzscheiben von Kraftfahrzeugen silikonisiert, um bei Regen besseres Ablaufverhalten zu erreichen [31,32]. Nicht sachgerecht fixierte Silikone können dagegen auch zu gegensätzlichen Effekten führen [33,34].

1.2.2 Verfahren der industriellen Glassilikonisierung

Seit den 30er Jahren ist die Verwendung von Silikonen als Beschichtungsmaterial für Gläser gebräuchlich. Dabei bieten sich zwei grundsätzlich unterschiedliche Verfahren an [35]:

- Erzeugung von Silikonfilmen aus Monomeren mit Polymerisierung an und direkter Bindung mit der Glasoberfläche

- Erzeugung von Silikonfilmen aus Lösungen oder Emulsionen von oligo- bzw. polymeren Dimethylsiloxanen und anschließender "thermischer Fixierung"

Nach Noll [35] hat die chemische Verwandtschaft der organischen Siloxane mit den anorganischen, amorphen Glasoberflächen zur Folge, daß an der Grenzfläche stärkere Kräfte wirken als bei der Silikonisierung nicht-silicatischer Werkstoffe. Dies wird durch die Gegenüberstellung in Abb. 2 verdeutlicht.

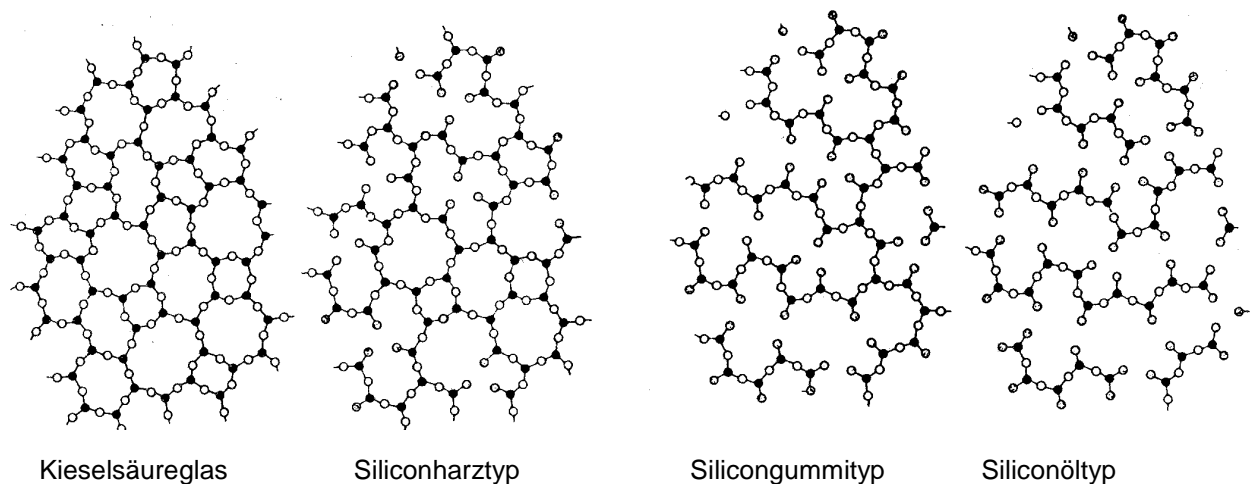


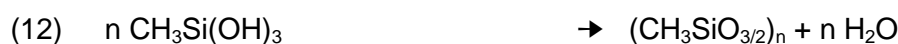
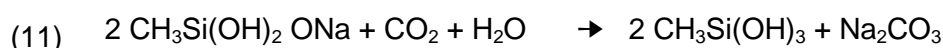
Abb. 2 Ableitung von Silicontypen aus der Struktur des SiO_2 -Glases (aus: [35])
 \circ = Sauerstoff \circ = Methylgruppe \bullet = Silicium

1.2.2.1 Silikonisierung mit Monomeren

Grundsätzlich geeignet sind dazu entweder Methylchlorsilane oder salzartige Silikonverbindungen, wobei sich letztere in der Praxis mehr durchgesetzt haben [35]. Die genannten Methylchlorsilane können wegen ihres hohen Dampfdruckes aus der Gasphase eingesetzt werden, sind aber wegen ihrer Reaktionsbereitschaft und Toxizität nicht einfach zu verwenden. Bei der Reaktion an der Glasoberfläche spielt die dort vorhandene Wasserhaut eine wichtige Rolle. Die Reaktionen können durch folgende Gleichungen beschrieben werden:



Bei der Silikonisierung ausgehend von einer salzartigen Silikonverbindung wird wie folgt vorgegangen: Man bringt eine Lösung von Natriummethylsiliconat (Mono- Na^+ -Salz des Methyl-Trihydroxy-Silans) auf den Untergrund auf und läßt in situ eine Reaktion mit CO_2 aus der Luft ablaufen:



Noll [1] beschreibt, daß diese Reaktionen auch analog mit OH-Gruppen der Glasoberfläche ablaufen können und so zu einer chemischen Verankerung des Silikons führen.

Die chemische Bindung von mit Silanen erzeugten Silikonschichten auf der Glasoberfläche beschreibt auch L.H. Lee [36]. Eingesetzt wurden verschiedene Silane mit reaktiven funktionellen Gruppen [36]. Als Zwischenstufe treten Silantriele auf, die zunächst mit einer ihrer Hydroxylfunktionen eine H-Brücken-Bindung zu einer OH-Gruppe der Glasoberfläche ausbilden.

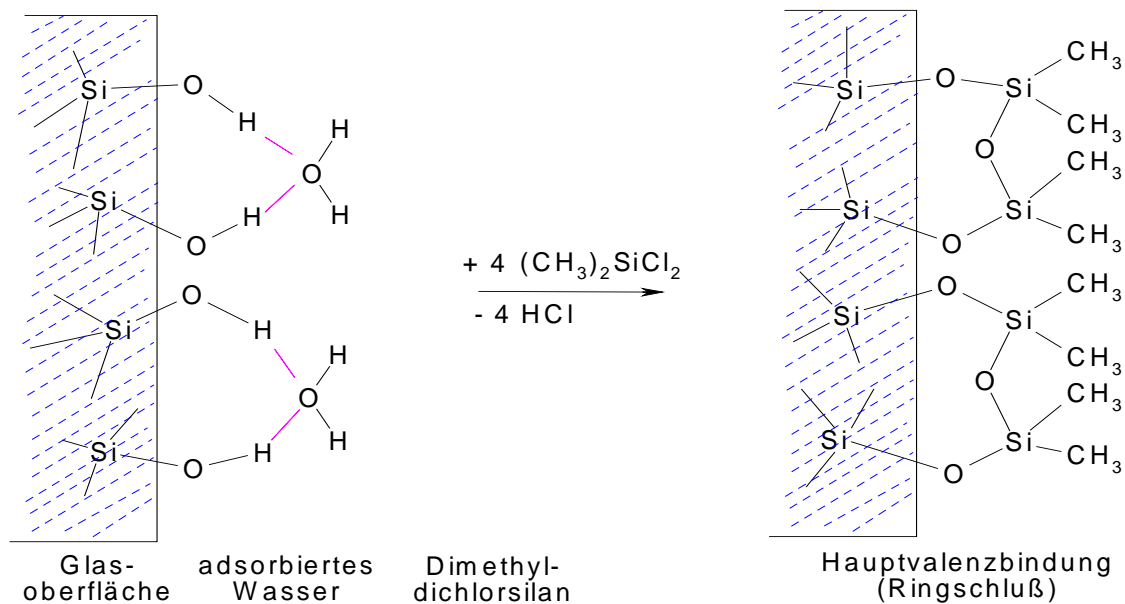


Abb. 3 Reaktion von Chlorsilanen an hydratisierter Glasoberfläche (modif. n. Noll [1])

Durch diese Adsorption werden die Silanmonomere auf der Oberfläche organisiert und angenähert. Im folgenden kommt es dann unter Wasseraustritt zu einer Kondensation der Monomeren untereinander (Abb. 4).

Der Grad der Hydrophobierung ist von den Substituenten der eingesetzten Ausgangsmaterialien abhängig und kann durch Randwinkel- und Oberflächenspannungsmessung beurteilt werden. Je größer der gemessene Randwinkel, desto stärker die Hydrophobierung. Die Dicke der entstandenen Schicht liegt nach Lee bei ca. 8 Moleküllagen [36].

Die Monomeren-Verfahren haben sich im großen Maßstab nicht durchgesetzt, da sie nicht nur schwerer zu beherrschen (HCl - Freisetzung), sondern auch kostenintensiv sind. Wegen der einfacheren Handhabung stehen die Oligomeren-Verfahren heute im Vordergrund, speziell das Aufziehen aus wäßriger Emulsion.

1.2.2.2 Silikonisierung mit Polydimethylsiloxanen

Das Silikonisieren von Hohlglas wurde zuerst von der Getränkeindustrie großtechnisch durchgeführt, nachdem man erkannt hatte, daß die Entleerbarkeit und, wichtiger, die Bruch-sicherheit dadurch deutlich zu verbessern waren. Noch vor Einführung der Einbrennsilikonisierung behandelte man Getränkeflaschen von außen mit Silikonöl und erzielte dadurch bereits stark verminderte Bruchraten [37,38]. Eine Etikettierung war danach allerdings nicht mehr möglich, so daß das Verfahren nie wirklich zum Einsatz kam.

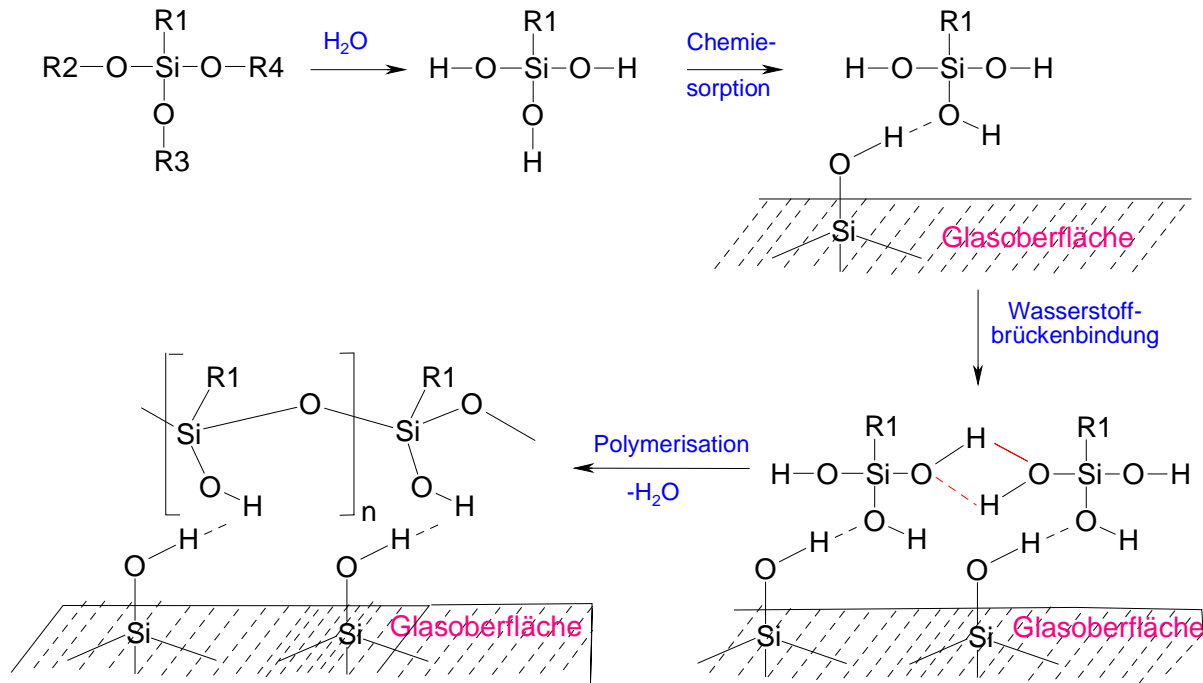


Abb. 4 Bildung linearer Polysiloxane an der Glasgrenzfläche (modifiziert nach Lee [36])

Anfang der 60er Jahre hat sich das Silikonisierverfahren auch bei pharmazeutischen Gläsern durchgesetzt [39,40]. Als zusätzlicher, nützlicher Gesichtspunkt wurde eine verminderte Alkaliabgabe der Gläser erkannt [39].

1.2.2.3 Durchführung der Silikonisierung

Die Glassilikonisierung im Lebensmittel- und Pharmabereich wird ausschließlich mit Silikonölen in wässrigen Emulsionen durchgeführt. Dabei werden die Stammemulsionen, die typischerweise 33-38% Polydimethylsiloxan (siehe 1.1.2) enthalten, vor der Anwendung auf Konzentrationen von 0.5-1.5% verdünnt. Der hohe Wasseranteil erlaubt ein Arbeiten mit geringen Mengen und begünstigt außerdem die Spreitung des Silikonöls auf der Glasoberfläche.

Das Einbringen des Silikonöls erfolgt im Tauchbad, als Spülung oder mit Sprühdüsen; nur die letzten beiden Verfahren sind aber für definierte technische Prozesse anwendbar. Üblicherweise wird der Aufgabeschritt in den Waschprozess integriert bzw. an diesen angeschlossen. Schon früh wurden dafür spezielle Maschinen entwickelt [40].

Danach wird der aufgebraute Silikonölfilm "hitze-fixiert", was den wichtigsten Schritt im Prozessablauf darstellt. Nicht eingebrannte Silikonfilme, die z.B. aus Lösungen nach Abdampfen des Lösemittels entstehen, haben ein geringeres Haft- und Hydrophobievermögen. Auch wenn diese Öle anschließend eingebrannt werden, ist die Güte der Hydrophobisierung derjenigen aus den Emulsionen unterlegen.

Die Hitzebehandlung hat außerdem das Ziel, das Material zu sterilisieren bzw. entpyrogenisieren.

Die anzuwendende Temperatur-Zeit-Kombination für einen bestmöglichen Hydrophobisierungseffekt wird in der Literatur sehr unterschiedlich beschrieben:

V.Czetsch-Lindenwald [39] schlägt 250-300° C für 1h vor. Noll und Weißbach setzen den Bereich für die benötigten Reaktionstemperaturen zwischen 200 und 400° C an, optimalerweise oberhalb von 300° C [35]. Kuntscher gibt 200-300° C bei 2h an [40]. Riedel berichtet von 230-300° C [41]. Aber auch bei 50° C lassen sich 2-3 h nach der Behandlung deutliche Anstiege des Randwinkels beobachten [34]. Die Qualität der Silikonisierung, gemessen an der Größe des Randwinkels, untersuchten Noll und Weißbach an Hand verschieden substituierter Silikonöle und dem Vergleich von Silikonöllösungen mit -emulsionen [35]. Dabei zeigt sich ein maximaler Effekt bei einer Einbrenntemperatur von 400° C (Abb. 5).

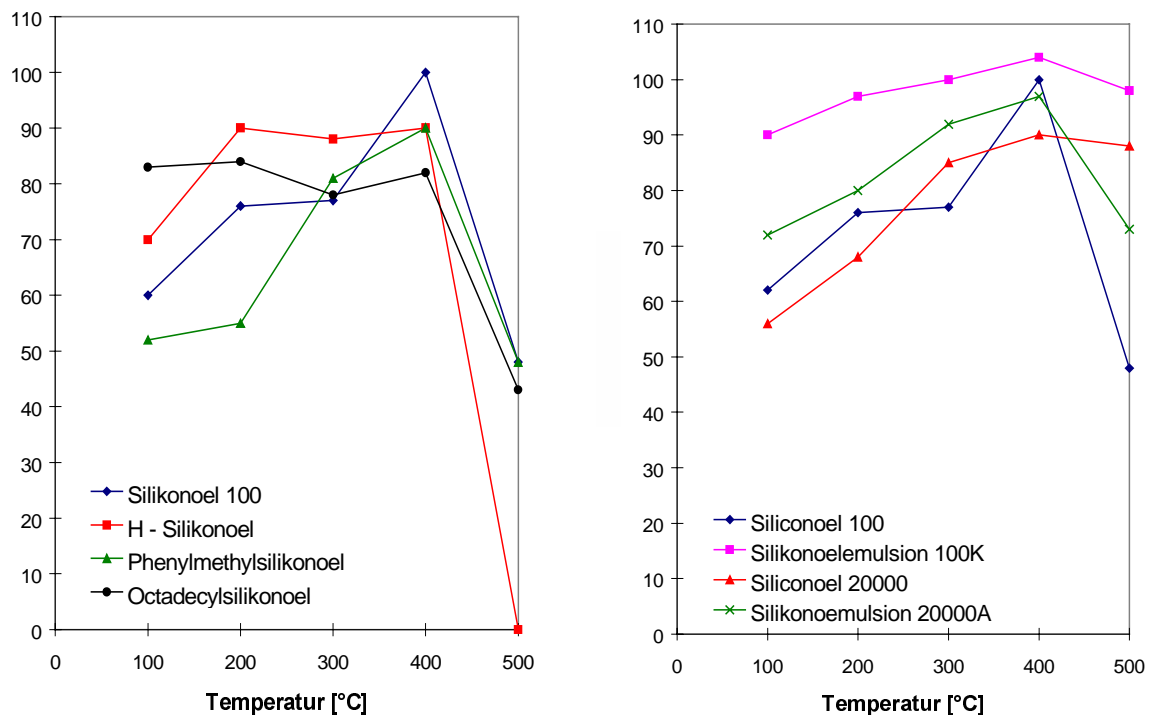


Abb. 5 Randwinkel von silikonisierten Gläsern. links: Vergleich verschieden substituierter Silikonöle; rechts: Vergleich der Silikonisierung aus organischer Lösung und wässriger Emulsion (modifiziert nach [35])

Rieder und Steinbach [32] berichten jedoch von einer allmählichen Verschlechterung des Hydrophobieeffektes (absinkende Randwinkel) bei Temperaturen oberhalb 300° C und längeren Einbrennzeiten ($t > 20$ min) am Beispiel des Produktes Baysilone Ölemulsion-H. Zusammenfassend sollten bei der Silikonisierung zur Erzielung eines optimalen Ergebnisses Emulsionen eingesetzt und beim Einbrennen Temperaturen zwischen 300 und 350° C für ca. 10-30 min. angewendet werden.

In einem typischen Silikonisierverfahren werden folgende Schritte durchgeführt:

- Düsenpülung der Behältnisse mit Wasser für Injektionszwecke
- Drucklufttrocknung
- Einsprühen oder Einspülen der Silikonölemulsion
- Absaugen der überschüssigen Emulsion und Aerosole

- Durchlauf eines Heißlufttunnels für 20-30 min (12-15 min im Heißteil) auf Transportbändern (gleichzeitige Sterilisation und Entpyrogenisierung) zum Einbrennen des Silikonöls

Die wichtigsten Variablen, die den Prozess beeinflussen, sind:

- Temperatur- und Zeitbedingungen beim Einbrennen
- Art des enthaltenen Silikonöls in der Emulsion (Viskosität)
- Zusammensetzung (Hilfsstoffe) und Konzentration der Emulsion
- Art und Qualität des Glases (hydrolytische Resistenz, Zusammensetzung)

1.2.2.4 Hypothesen über chemisch-physikalische Vorgänge beim Einbrennen von Silikonölfilmen auf Glasoberflächen

Solange die Silikonisierung von Gläsern mit wäßrigen Silikonölemulsionen durchgeführt wird, gibt es verschiedene Annahmen zu den Prozessen, die sich dabei abspielen. Sie werden an dieser Stelle zusammengefaßt, um den diesbezüglichen Stand des Wissens zu dokumentieren.

Von Noll und Weißbach [35] wurden die detailliertesten Vorstellungen zu diesem Vorgang eingebracht. Die Zerstörung des Emulgators durch Hitze macht eine Spreitung des PDMS aus der Emulsion erst möglich, bei der dann eine geordnete molekulare Anordnung der Siloxanmoleküle auf der Glasoberfläche eintritt. Weiterhin schreiben sie, daß bei der Einbrennsilikonisierung "mehr als nur eine Abdeckung der Oberfläche mit einem indifferenten Belag stattfindet" [35] und stellen daraufhin einige Theorien zur Diskussion:

- das Vorhandensein einer Wasserhaut auf der Festkörperoberfläche, die für die Prozesse mitbestimmend ist
- eine Abnahme der Molekülorientierung in den aufliegenden 10-30 Moleküllagen und dadurch Zunahme des Ölcharakters in den glasernen Schichten
- Wasserstoffbrückenbindung zwischen Silanolgruppen der Oberfläche und Siloxansauerstoff der Silikone, die allerdings für die Stärke der Bindung nicht maßgeblich ist
- Ausbildung von Hauptvalenzbindungen zwischen Silanolgruppen und Si-CH₃-Gruppen unter Methanabspaltung

Jedoch wird auch eingeräumt, daß detaillierte Untersuchungen dieser Reaktionen zu der damaligen Zeit nicht vorlagen und außerdem als schwierig angesehen wurden [35].

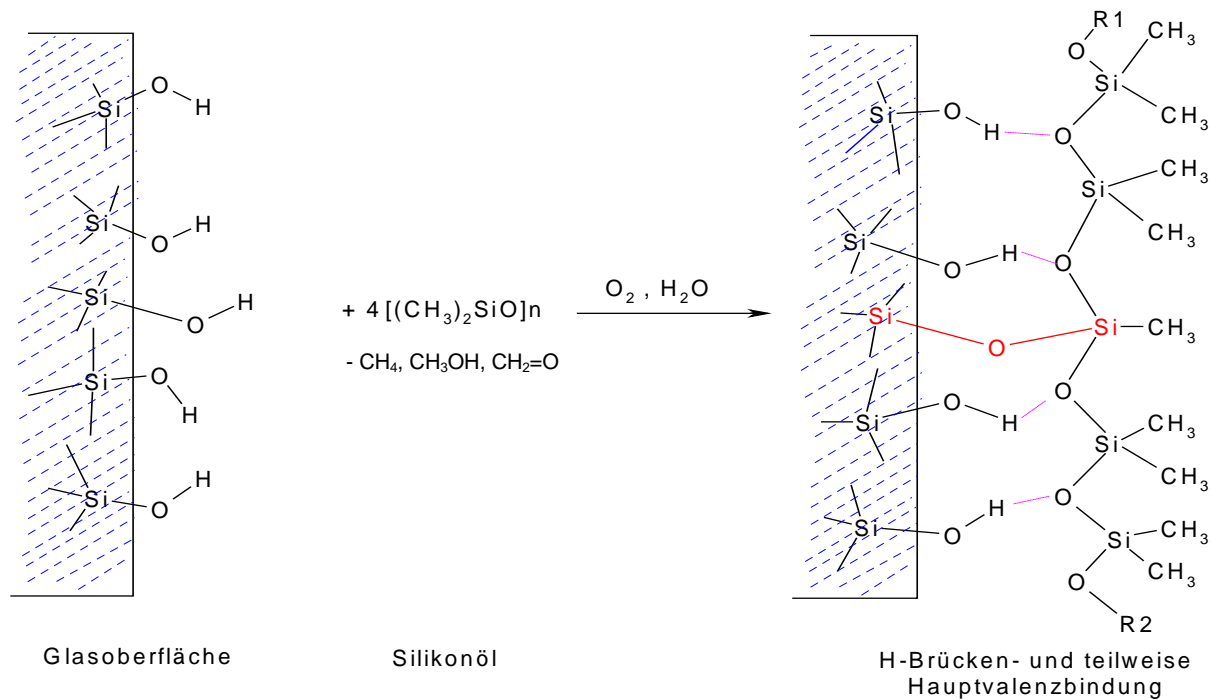


Abb. 6 Reaktion von PDMS an der Glasoberfläche (modif. n. [1])

Noll [1] formuliert ein Reaktionsschema analog den Reaktionen bei der Silanisierung von Gläsern (Abb. 6).

Steinbach und Sucker [42] postulieren die Existenz einer adsorptiv gebundenen Schicht (H-Brücken), für deren Konformation komplex gebundene Wassermoleküle eine wichtige Rolle spielen. Über die Rolle der Wasserhaut auf der Festkörperoberfläche beim Silikonisieren aus Monomeren und deren Temperaturbeständigkeit siehe [36]. Sie kann nach ihren Untersuchungen durch kontinuierliche Beregnung mit Wasser über mehrere hundert Stunden abgelöst werden (Oberflächenlöslichkeit des PDMS), auch wenn die Autoren den experimentellen Beweis der vollständigen Entfernung des Silikons schuldig bleiben. Diese Schicht gleicht in ihrem Assoziationsverhalten einem auf Wasser gespreiteten Film der gleichen Substanz.

Eine Orientierung des Polysiloxanfilmes auf der Oberfläche, bei der alle Methylgruppen nach außen gerichtet werden, also eine "Methylfläche" entsteht, die für die Hydrophobizität verantwortlich ist, wird 1977 noch einmal von Rieder und Steinbach [32] in einem Artikel über silikonisierte Glasoberflächen beschrieben. Danach reicht eine monomolekulare Schicht, um die Eigenschaften des Glases zu verändern. Beim Einbrennen kann es zum Verdampfen von niedermolekularen Siloxanen kommen, was Absaugvorrichtungen in den Heißlufttunnels empfehlenswert macht. Aussagen zur allgemeingültigen Beständigkeit der Silikonfilme werden durch die Autoren nicht gegeben.

Riedel [41] charakterisiert die Silikonschicht mit "der gleichen wasserabstoßenden Wirkung wie die einer mit Chlorsilan behandelten Oberfläche". Schon leicht alkalische Reinigungsmittel entfernen aber nach seiner Ansicht den eingebrannten Silikonölfilm.

Im Technical Report No.12 der Parenteral Drug Association [17] von 1988 beschreibt man die Einbrennsilikonisierung als Hitze-Vulkanisation ("heat-curing") mit chemischer Bindung des Silikons an die Glasoberfläche.

Silikonisierte Glasscheiben konnten durch organische Lösemittel nicht vollständig entsilikonisiert werden. Dies gelingt nur mit alkalischen Reinigern, oder adsorbierend wirkenden Feststoffen wie Aerosil oder Phosphaten, berichtet Ramsauer [34].

Eine Vulkanisation ("curing") der Silikonschicht wird bei Riffkin [13] angenommen.

Kuntscher [40] spricht von einem "(...) zwar fest haftenden, aber mit dem Glas doch nicht innig und untrennbar verbundenen Überzug". Die Entfernung des Silikonfilmes gelingt aber nur mit ethanolischer KOH oder NaOH (hydrolytische Zerstörung).

Dasselbe Lösungsverfahren für durch Hitze "vulkanisierte" Silikonfilme schlägt die Fa. Dow Corning in ihrer Anwenderbroschüre [43] vor.

Spuren von Silikonen, z.B. von silikonisierten Gummistopfen, können selbst in nicht silikonisierten Gläsern auf Oberflächen spreiten und dort unerwünschte Nichtbenetzungsphänomene verursachen [44].

1.2.3 Eigenschaften silikonisierter Gläser

Die Silikonisierung von Gläsern hat einen Verlust der Oberflächeneigenschaften reiner Gläser zur Folge. Die zuvor hydrophile Fläche hat nach der Silikonbehandlung die Eigenschaften eines hydrophoben Festkörpers. Dies läßt sich vor allem durch drei Parameter charakterisieren:

- die Größe des Randwinkels eines aufgesetzten Tropfens einer reinen Flüssigkeit und daraus Ableitung der Adhäsionsarbeit
- die Oberflächenspannung und –energie
- Bruchfestigkeit

1.2.3.1 Randwinkel

Der Randwinkel ist eine Größe für die Benetzbarkeit einer Substanz und damit indirekt auch ein Maß für die Oberflächen bzw. Grenzflächenspannung. Voraussetzung ist, daß die Flüssigkeit eine sphärische Oberfläche ausbildet.

- ➡ Wird kein Randwinkel ausgebildet, ($= 0^\circ$) d.h. die aufgesetzte Flüssigkeit breitet sich auf der Unterlage aus, so besteht volle Benetzbarkeit des Substrats.
- ➡ Ein 90° Kontaktwinkel bedeutet, daß die Grenzflächenspannung zwischen festem und flüssigem Substrat gleich der Grenzflächenspannung zwischen festem Substrat und Atmosphäre und damit gleich der Grenzflächenenergie des Festkörpers ist.
- ➡ Eine komplette Nichtbenetzbarkeit würde sich in einem Randwinkel von 180° zeigen, das hieße die Ausbildung eines kugelartigen Tropfens auf der Unterlage. Dies tritt praktisch jedoch nicht ein [45].

Als erste untersuchten Spitze und Richards die Eigenschaften von einbrennsilikonisierten Gläsern mit der Kontaktwinkelmethode [45]. Dabei wurden sowohl Borosilicat- als auch Natronkalkgläser und zu deren Silikonisierung Polymethyl- und Polymethylphenylsiloxane eingesetzt und der Winkel von aufgesetzten Wassertropfen bestimmt.

Einige Zusammenhänge zwischen Temperatur, Heizzeit, Konzentration und Art des eingesetzten Polymers wurden dabei erarbeitet:

- Die Randwinkelerhöhung war bei Temperaturen zwischen 300 und 400° C am größten.
- Die Hitzestabilität der resultierenden Beschichtung war bei den phenylhaltigen Polymeren etwas ausgeprägter.
- Außerdem zeigte sich eine höhere Randwinkelausprägung bei Alkali (Na_2O)-haltigen Gläsern [45].

Die spätere Etablierung der Randwinkelmethode durch Noll und Weissbach [35] als Maß für die Güte der Hydrophobierung von silikonisiertem Glas bezog auch Silikonölemulsionen in die Experimente ein und bewies deren Überlegenheit (Abb. 5).

Rieder und Steinbach [32] verwendeten dazu ein "Meßgerät zur Bestimmung des Randwinkels nach dem Prinzip der optischen Bank" eines schwedischen Herstellers.

Die Größe Adhäsionsarbeit [$=H$] beschreibt die Arbeit, die aufgewendet werden muß, um eine Flüssigkeit von einer Subphase zu entfernen [32].

Sie steht mit dem Kontaktwinkel und der Oberflächenspannung in folgender Beziehung:

$$(13) \quad H = \delta_f (1 + \cos v)$$

v = Randwinkel

δ_f = Oberflächenspannung

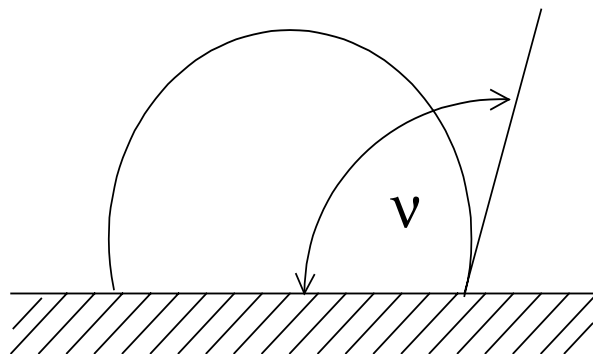


Abb. 7 Randwinkel eines Wassertropfens auf silikonisierter Glasoberfläche (aus: [32])

Randwinkel und Adhäsionsarbeit wurden an verschiedenen Flüssigkeiten auf silikonisierten und nicht silikonisierten Gläsern bestimmt [32]. Die Werte zeigt Tab. 4. Durch die Verwendung verschiedener Meßflüssigkeiten lassen sich differenzierte Aussagen über hydrophile und hydrophobe Eigenschaften bzw. Wechselwirkungen der jeweiligen Oberfläche treffen.

1.2.3.2 Oberflächenspannung

Glasoberflächen sind mit einer Schicht aus adsorbiertem Wasser überzogen, deren Dicke nicht genau bekannt ist. Eine wichtige beeinflussende Variable ist die relative Luftfeuchtigkeit. Frühere Autoren [46] postulierten, daß diese Haut erst im Bereich des Erweichungspunktes

von Glas zerstört wird ($> 600^{\circ}\text{C}$). Andere berichten, daß ein Abbau bereits oberhalb von 300°C beginnt [44].

	δ_f	unbehandelte Glasoberfläche		silikonisierte Glasoberfläche	
		$\nu [^{\circ}]$	H [10^{-7}J/cm^2]	$\nu [^{\circ}]$	H [10^{-7}J/cm^2]
Silikonöl	19.8	< 5	40	5	40
Ethylalkohol	24.1	< 5	48	25	46
Paraffinöl	32.2	40	57	24	62
Salatöl	32.9	25	63	38	59
Milch	42.0	14	83	93	40
Wasser	73.7	< 5	147	105	55

Tab. 4 Randwinkel (ν) und Oberflächenspannung (δ_f) verschiedener Flüssigkeiten auf Glasoberflächen (modif. n. [32])

Sicher ist jedoch, daß diese Wasserhaut die Oberflächeneigenschaften des Glases entscheidend mitbestimmt. Olsen und Osteraas [46] zeigten mit der Randwinkelmethode, daß die Oberflächenspannung von Glas näherungsweise gleich der von Wasser ist, wobei die Glasart keinen entscheidenden Einfluß hatte.

Rhee [47] bestimmte die Oberflächenenergie von silanbehandeltem Glas ebenfalls nach der Randwinkelmethode, da dieser mit der Oberflächenenergie in Beziehung steht.

Die gemessenen Oberflächenenergien von Silan-behandelten Gläsern entsprachen den Oberflächenenergien der reinen Silane. Daraus kann geschlossen werden, daß die Silanbehandlung die Energie der zuvor wasserbelegten Glasoberfläche auf den Wert des jeweiligen Silikons absenkt. In Zahlen ausgedrückt sinkt die Oberflächenenergie von $120\text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ auf $30\text{--}40\text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$.

Durch diese Studie konnte erstmals über den Kontaktwinkel ein direkter Parameter für die Hydrophobizität der Oberfläche gefunden werden. Die Daten von Olsen et al. [46] und Lee [36] wurden bestätigt.

1.2.3.3 Bruchfestigkeit

Schwiete et al. [48] untersuchten die Bruchfestigkeit von Flaschen und Flachgläsern nach Einbrennsilikonisierung bei 300°C für 12h mit 0.5%iger Silikonölemulsion. Festgestellt wurde eine Verringerung des Bruchs um 10% bei Getränkeflaschen und um 50% bei der Schlagbeanspruchung von Flachglas. Ähnliche Messungen wurden früher an außen silikonisierten Flaschen vorgenommen [37,38].

1.3 GRENZFLÄCHENEIGENSCHAFTEN VON POLYORGANOSILOXANEN

Mit dem Etablieren der Silikonisierung von silicatischen Werkstoffen wurde auch die Grenzflächenaktivität der flüssigen Silikone näher untersucht. Das ausgeprägte Spreitungsverhalten von Silikonölen auf wäßrigen Subphasen macht sie für verschiedene Messungen zugänglich. Folgende Eigenschaften wurden untersucht:

- Platzbedarf und molekulare Konformation von Siloxanketten aus Kraft-Flächen-Diagrammen von komprimierten Monolayern [49]

- Substituenteneinfluß der Anordnung von Monolayern auf Wasser [50,51]
- Die Assoziation des Wassers an gespreiteten Polysiloxanfilmen [52]
- Gesetzmäßigkeiten von Volumen- und Oberflächenlösung [53]
- Adsorption von Polydimethylsiloxanen aus organischen Lösemitteln auf Glas [54]

Die größte Anzahl der vorhandenen Veröffentlichungen geht auf W. Noll, H. Steinbach und C. Sucker zurück. Die Bayer-Mitarbeiter untersuchten intensiv das Spreitungsverhalten eines breiten Spektrums verschiedener Polyorganosiloxane. Seit 1962 wurden Experimente mit Polysiloxanen gemacht, und diese Untersuchungen wurden bis ca. 1975 ständig fortgesetzt und publiziert [51,55,56,57,58].

Das zu untersuchende Polymer wurde als Monolage aus organischer Lösung auf Wasser gespreitet und nach Verdunsten des Lösemittels in einer kontinuierlich registrierenden Spreitungswaage komprimiert. Als Meßergebnis erhält man Kraft-Flächen-Diagramme.

Die Messung von F/A-Isothermen von Polyorganosiloxanen war jedoch nicht neu. Begründet wurde sie 1947 durch die Amerikaner Fox, Taylor und Zisman [59], deren Ergebnisse aber bis 1962 nicht weiterverfolgt wurden.

Da später auch der Versuch unternommen wurde, einige wichtige Resultate auf silikonisierte Gläser zu übertragen, werden einige Ergebnisse über Polydimethylsiloxan hier ausführlicher dargestellt.

1.3.1.1 Kraft/Flächen - Isothermen

Die F/A-Isotherme eines langsam komprimierten Polydimethylsiloxans zeigt einen charakteristischen Verlauf mit verschiedenen sogenannten Umwandlungspunkten, an denen eine Umorientierung der Moleküle sichtbar wird. Den Kurvenverlauf sieht man in der folgenden Abb. 8.

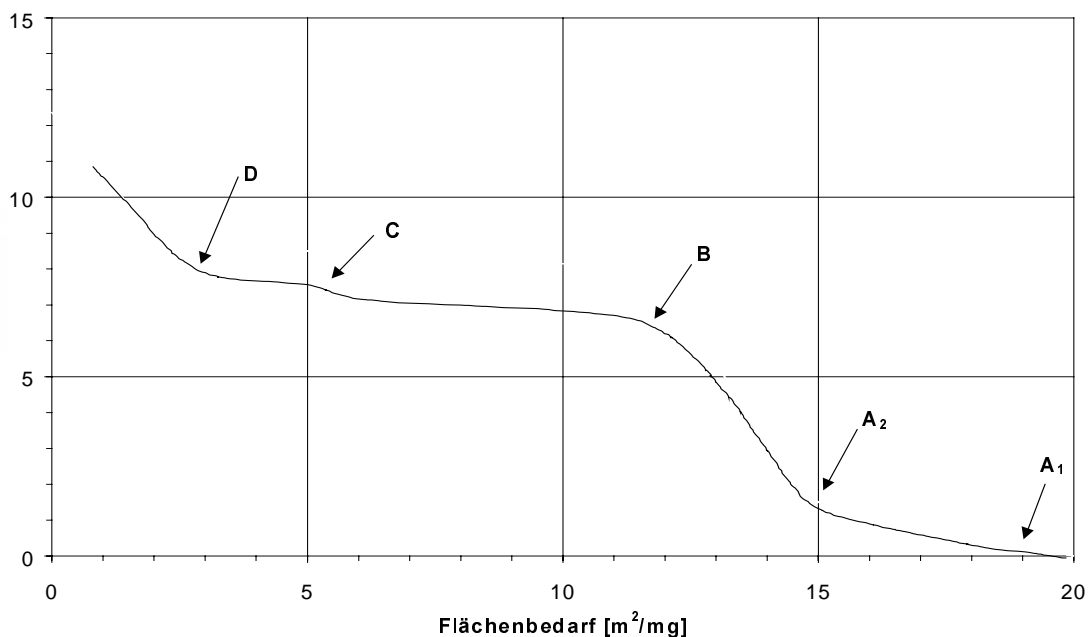


Abb. 8 F/A - Isotherme von Polydimethylsiloxans (aus: [56])

Rechnerisch kann daraus der theoretische Platzbedarf von Molekülen oder Monomereinheiten [Einheit : $\text{\AA}^2/\text{Molekül}$] bzw. Siloxaneinheit] bestimmt werden. Dies erfolgt aus Bindungsradien, Kernabständen und Valenzwinkeln mit Hilfe von Kalottenmodellen.

Der Kurvenverlauf zeigt zunächst keinen Kraftanstieg (nicht dargestellt). Bei ca. $1.8 \text{ m}^2/\text{mg}$ kommt es zu einer Kraftregistrierung (Punkt A_1) und einem schmalen Anstieg bis zum Punkt A_2 . Ab hier kommt es zu einem stärkeren Anstieg bis zum Plateaubeginn in Punkt B. Das Plateau ohne Steigung endet bei Umwandlungspunkt C. Es folgt eine flache Steigung bis Punkt D, nach dem die Kurve steil ansteigt und die Messung keine zuverlässigen Ergebnisse mehr liefert. Aus den Daten wurde folgendes abgeleitet:

- Bei einer Flächenausdehnung zwischen 2 und 0.75 m^2 ist eine Monolayerschicht von 1 mg PDMS existent.
- Das bedeutet umgekehrt, daß der Flächenbedarf einer gespreiteten PDMS-Monolage zwischen 0.5 und 1.5 mg/m^2 liegt.
- Der Flächenbedarf einer Dimethylsiloxaneinheit in den verschiedenen Monoschichten liegt zw. 6 und 30 \AA^2 .
- Der Filmdruck der Monolage liegt zwischen 0 und 8 mN/m .
- Der qualitative Kurvenverlauf ist von der Kettenlänge unabhängig.

Die Anordnung von PDMS-Spreitungsketten auf dem Wasseruntergrund und die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen kann wie in Abb. 9 formuliert werden.

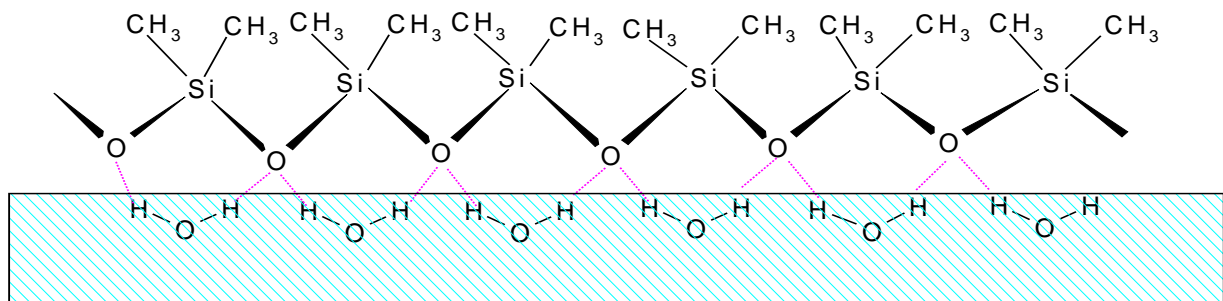


Abb. 9 Orientierung von Polydimethylsiloxanketten auf der Wasseroberfläche (aus: [56])

1.3.1.2 Monolayer-Strukturen von PDMS

Die Konformation der Moleküle in den verschiedenen Stadien der Monolayerkompression wird wie folgt gedeutet:

Vor Punkt A_1 ist eine zufallsbestimmte Anordnung der Ketten auf der Wasseroberfläche wahrscheinlich. Es können helikale wie auch unbestimmte oder geordnete Ketten von Siloxanen vorliegen.

In Punkt A_1 sind die Moleküle so aneinander angenähert, daß eine geschlossene Schicht vorliegt. Dabei sind zwei Moleküle Wasser pro Siloxaneinheit komplexartig assoziiert [52]. Während der Kompression wird bei schwachem Filmdruck eine dichtere Packung provoziert,

die in Punkt A2 in einer Assoziation von einem Molekül Wasser pro Siloxaneinheit resultiert. Diese beiden Konformationen können auch als Oberflächenlösung von PDMS angesehen werden.

Während der folgenden Transformation $A_2 \rightarrow B$ werden diese Wassermoleküle "ausgepreßt" und es entsteht eine dritte stabile Anordnung mit eng verzahnten Siloxanketten, zwischen denen kein Wasser mehr eingelagert ist.

Auf dem Plateau zwischen Punkt B und C wird nun eine sukzessive Aushebung der Siloxanketten von der Wasseroberfläche angenommen, wobei Molekül für Molekül zu einer Helix aufrollt, deren Achse parallel zur Wasseroberfläche liegt. Eine einzelne Wendel einer solchen Helix enthält 6 Siloxaneinheiten [49].

Unmittelbar vor der Umwandlung C ist die Oberfläche von dicht gepackten waagerechten Helices bedeckt. In Punkt C kommt es zum Kollaps der Monoschicht. Einzelne Moleküle werden herausgehoben und gleiten über der unteren Lage ab [49].

Letztere Annahmen wurden durch gleichartige Messung an verzweigten und vernetzten Siloxanen bestätigt. Das Fehlen eines Umwandlungspunktes C bei diesen Species zeigt an, daß eine helikale Umformung nicht möglich ist [57].

Die zuerst aufgestellte Vermutung [59], daß nach der Umwandlung in Punkt C eine Monolage mit senkrecht zur Wasseroberfläche stehenden Helices existiert, konnte nicht gehalten werden [49].

Die Ergebnisse aus diesen Analysen wurden 1969 von Garret und Zisman [60] mittels der Technik der Kapillarwellendämpfung bestätigt und weitere Details zur Diskussion gestellt.

Die Ausweitung der Theorien zum Verhalten von linearen PDMS-Monolayern auf Wasser für makrocyclische PDMS mit mehr als 20 Ringgliedern wurde von Granick et al. [61] durchgeführt.

Auch in den letzten Jahren wurde die Forschung an gespreiteten PDMS-Monolayern wieder fortgeführt. In Frankreich überarbeiteten Lee, Mann, Langevin et al. [50,62,63,64] die vorhandenen Theorien mit anderen analytischen Techniken wie Neutronenreflexion und Ellipsometrie.

1.3.1.3 Struktur von PDMS auf silikonisierten Gläsern

1977 stellten Steinbach und Sucker [42] eine Verbindung zwischen den Messungen von Randwinkeln an silikonisierten Gläsern und den Theorien über die molekulare Anordnung von PDMS-Monolayern auf Wasser her.

Sie führten diese Versuche mit einbrennsilikonisierten Objektträgergläsern durch, die nach der Silikonisierung kontinuierlich mit reinem Wasser beregnet und nach bestimmten Beregnungszeiten immer wieder mit der Randwinkelmethode vermessen wurden (Abb. 10).

Dabei zeigte sich, daß der Randwinkel in Abhängigkeit von der Beregnungszeit kleiner wurde. Dieser Abfall war nicht kontinuierlich, sondern zeigte einen stufenförmigen Verlauf. Direkt nach der Silikonisierung und Einbrennen der Emulsion waren sehr geringe Randwinkel zu messen, was durch Spuren von Emulgatoren auf der Oberfläche erklärt wurde. Danach bildete sich ein Plateau mit Randwinkeln von ca. 90-100° aus, das während ca. 250 Stunden Beregnungszeit dreimal steil abfiel und anschließend wieder plateauförmig verlief.

Daraus wurde geschlossen, daß der Silikonfilm durch Beregnung mit Wasser langsam ablösbar ist. Ebenso wurden den verschiedenen Randwinkelstufen die bereits früher bei den Monolayerexperimenten auf Wasser postulierten molekularen Ordnungszustände zugeordnet.

Weiterhin wird hier über "Stufen veränderlicher Benetzbarkeit" [42] berichtet, die durch unterschiedliche Einbrennzeiten bei isothermer Behandlung und verschiedene Temperaturen bei gleicher Einbrennzeit erzeugt wurden.

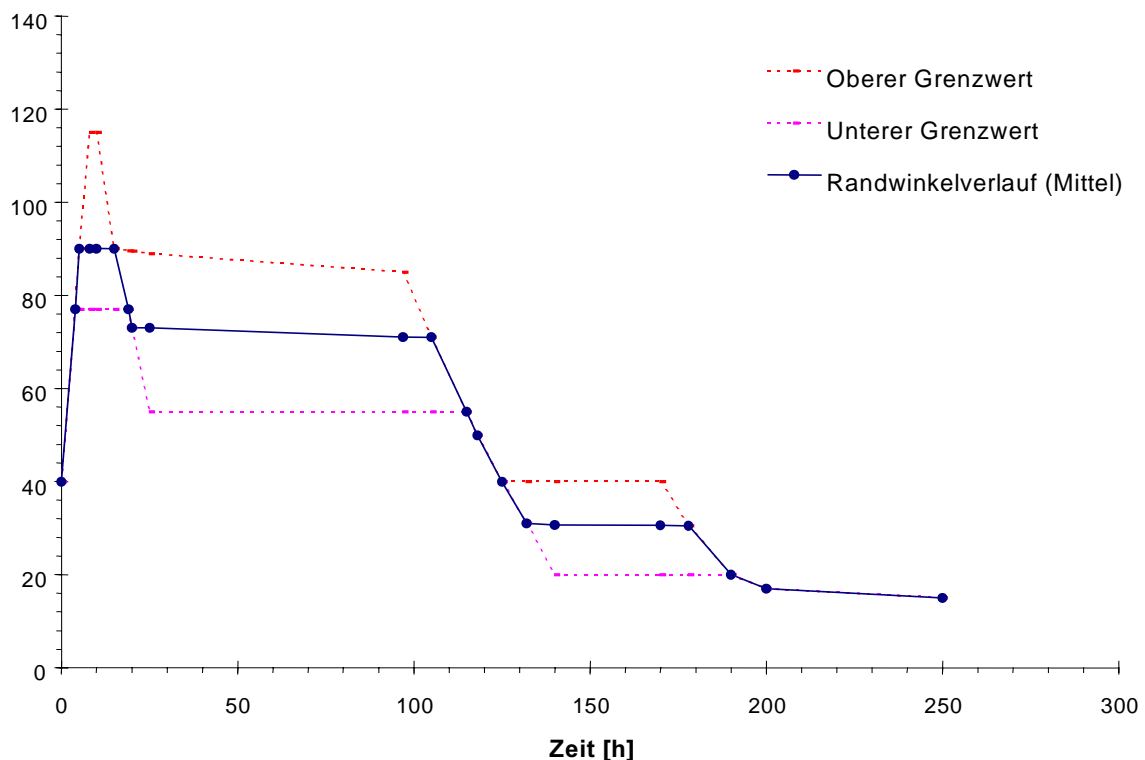


Abb. 10 Randwinkel von Wassertropfen auf silikonisiertem Glas bei Dauerberegnung (modif. n.: [42])

Den Plateaus in der Darstellung (siehe Abb. 10) wurden die verschiedenen Punkte A_1 , A_2 , B und C zugeordnet.

Interessant ist auch der Befund, daß die Oberflächenspannung der silikonisierten Gläser in den Zuständen der Wasserassoziation A_0 (ohne Ordnung), A_1 und A_2 (79, 76 und 67 mN/m) deutlich von den Werten der auf Wasseroberflächen gespreiteten Polysiloxane differieren.

Letztere zeigen in den drei Zuständen dem Wasser vergleichbare Werte von 72.3, 72.2 und 71.8 mN/m.

Demnach ist der Einfluß der Subphase für diesen Effekt maßgeblich. Während bei Monoschichten auf Wasser ein "Strukturbefehl" [42] des PDMS von dem beweglichen Wasser übernommen wird, paßt sich umgekehrt das Polysiloxan dem starren Strukturgefüge der Glasoberfläche an und verändert dabei nach Konzentration seine Oberflächenspannung.

Auch die berechnete Wärmetönung nach dem Hess'schen Wärmesatz für den Übergang der einzelnen Zustände ineinander ist nahezu identisch [42,52].

1.4 EXPERIMENTELLE EINFÜHRUNG

1.4.1 Beobachtungen an silikonisierten Glasbehältnissen

Nach Einbrennsilikonisierung von Glas mit polymeren Dimethylsiloxanen aus wässriger Emulsion erhält man eine stark hydrophobe Oberfläche mit einem je nach Ausgangsmenge schwankenden Anteil an freiem Silikonöl, das der Ablösung mit lipophilen organischen Lösemitteln und der nachfolgenden quantitativen Bestimmung mit geeigneten Verfahren (AAS,IR) zugänglich ist.

Die Bestimmung des mit organischen Lösemitteln aus Spritzen extrahierbaren Silikonöls zeigt, daß in einem gut meßbaren Bereich "freies" Silikonöl existiert, welches durch die Hitze-Vulkanisation nicht immobilisiert wurde. Wenn also von "Hitze-fixierung" gesprochen wird, kann dies nur auf einen Teil des Silikonöls zutreffen.

Ausgehend von Beobachtungen kann durch verschiedene Experimente gezeigt werden, daß die mehrfache Extraktion von Silikonöl aus solchen Behältnissen die Eigenschaften einer unsilikonisierten Glasoberfläche nicht wiederherstellt.

Nach und vor der Extraktion ist der Oberflächenzustand der eines hydrophoben Festkörpers, typische Glaseigenschaften sind nicht erkennbar. Beobachten läßt sich dies an folgenden Phänomenen:

- starke Erniedrigung der Grenzflächenkräfte zwischen Glasoberfläche von Spritzenköpern und darin bewegten Gummistopfen
- deutlich verändertes Ablaufverhalten verschiedener Flüssigkeiten und Suspensionen an den Innenflächen der Behältnisse
- spontane Ausbildung hoher Randwinkel von Wasser auf der behandelten Oberfläche
- Rekonstitution hydrophilen Oberflächenverhaltens nach Einwirken hoher Temperaturen

Die genannten Eigenschaften sprechen zwar stark dafür, daß durch die Lösemittelbehandlung ein Teil des vorhandenen Silikonöls entfernt wird, an der Grenzfläche aber eine adsorbierte Silikonschicht verbleibt, die für die Veränderung der Festkörperoberfläche verantwortlich ist. Es ist denkbar, daß die dauerhafte Veränderung schon durch eine einzige Moleküllage von PDMS bewirkt wird.

Für den organischen Charakter der unlöslichen Schicht spricht außerdem das Fehlen hydrophober Eigenschaften nach Erhitzen bei hohen Temperaturen, welches die Pyrolyse der organischen Schicht anzeigt.

Ziel der nachfolgenden Untersuchungen war eine experimentell abgesicherte Verifizierung der vorstehenden, aus Handversuchen stammenden Beobachtungen.

1.4.2 Gleit- und Haftreibungsanalyse an stufenweise extrahierten Glaskartuschenzylindern

Nach Extraktion von silikonisierten Glasspritzen mit lipophilen Lösemitteln (Toluol/Hexan etc.) lassen sich Gummistopfen in diesen Zylindern erheblich schwieriger voranschieben als vorher. Die Entfernung von löslichem Silikonöl führt also zum Ansteigen von Gleit- und Haftreibungswerten. Für eine manuelle Injektion läßt sich die erforderliche Kraft kaum noch aufwenden. Diese Erscheinung wird mit kontrollierten Reibungsexperimenten experimentell belegt.

1.4.2.1 Material und Methodik

1.4.2.1.1 Prinzip/Prüfeinrichtung

Zur Messung der Gleiteigenschaften in silikonisierten Glaszylindern wurde ein Kraft-Weg Meßgerät der Fa. INSTRON, Modell 4464 eingesetzt. Die folgende Abbildung zeigt den schematischen Aufbau des INSTRON-Meßsystems.

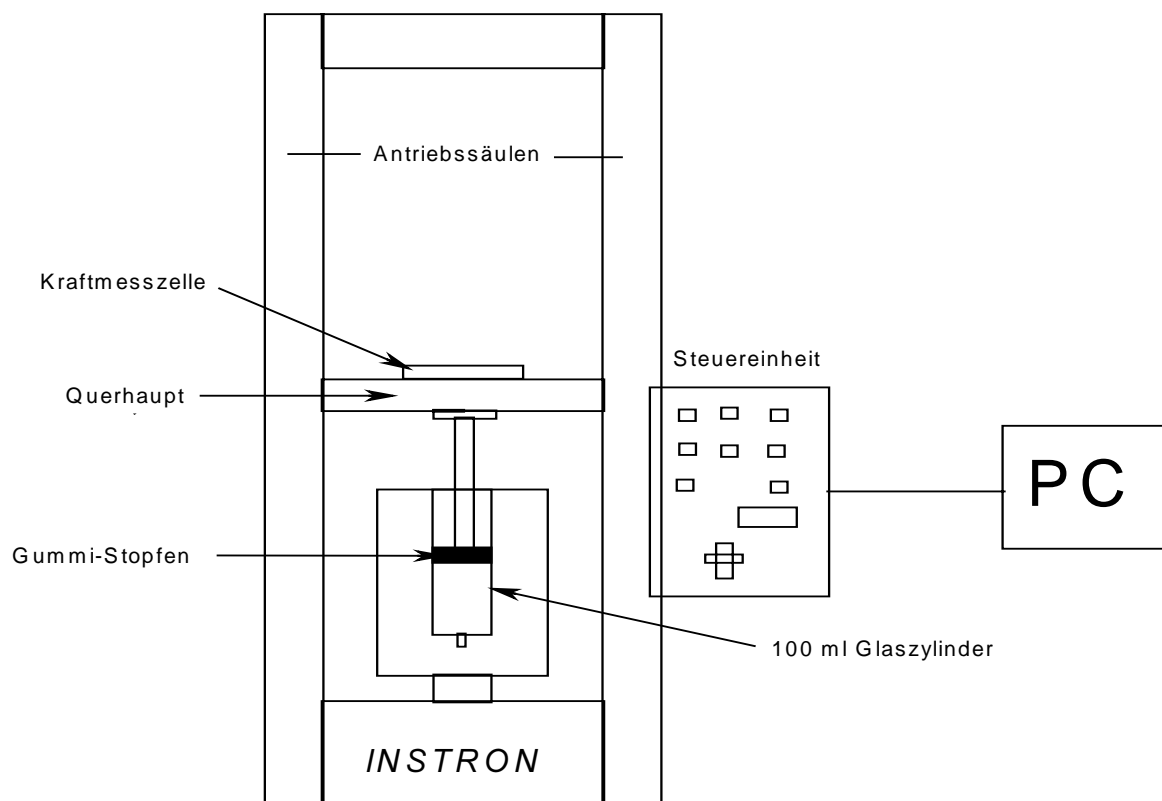


Abb. 11 Schematischer Aufbau des INSTRON Druck-/Zugprüfstandes

Ein als Querhaupt bezeichnetes waagerechtes Bauteil kann dabei durch Schneckenantriebe mit konstanter Geschwindigkeit zwischen zwei senkrechten Säulen vertikal aufwärts- (Zugprüfung) oder abwärts bewegt (Druckprüfung) werden .

Bei der hier durchgeführten Messung wird ein Stopfen mit konstanter Geschwindigkeit in abwärtiger Richtung durch einen senkrecht fixierten Glaszylinder bewegt. Die am Stopfen

aufliegende Kraft wird in bezug auf die Weglänge mittels einer kalibrierten Meßvorrichtung aufgezeichnet.

1.4.2.2 Materialien/Durchführung

Zur Prüfung wurde ein silikonisierter Gummistopfen von Hand in den Glaszylinder eingesetzt, bis dieser bündig mit der oberen Zylinderaußenkante positioniert war.

Geprüft wurde bei einer Querhauptgeschwindigkeit von 20 mm/min über einen Gesamtweg von 120 mm.

Die Registrierung der zur Messung eingesetzten Kraftmeßdose beträgt maximal 2 kN.

5 Kollektive von je 10 Glaszylindern wurden untersucht.

- a.) Glaszylinder, nicht silikonisiert
- b.) Glaszylinder, silikonisiert, Startwerte (unbehandelt)
- c.) Glaszylinder, silikonisiert, 1x mit Toluol extrahiert
- d.) Glaszylinder, silikonisiert, 2x mit Toluol extrahiert
- e.) Glaszylinder, silikonisiert, 3x mit Toluol extrahiert

Die Rohdaten der entsprechenden Meßkurven wurden am INSTRON in ASCII-Formate transformiert und in MS-EXCEL-97 weiterverarbeitet. Dazu wurden die Primärdaten mittels eines Makroprogramms auf ca. 150 Meßpunkte verdichtet und aus diesen Daten je eine Mittelwerts- sowie Minimum- und Maximumkurve berechnet.

1.4.3 Ergebnisse

Die in Abb. 12 dargestellten Kurven entsprechen den Mittelwerten von je 10 Messungen.

Bei den silikonisierten Zylindern sind die Kraftwerte auf einen sehr kleinen Betrag reduziert.

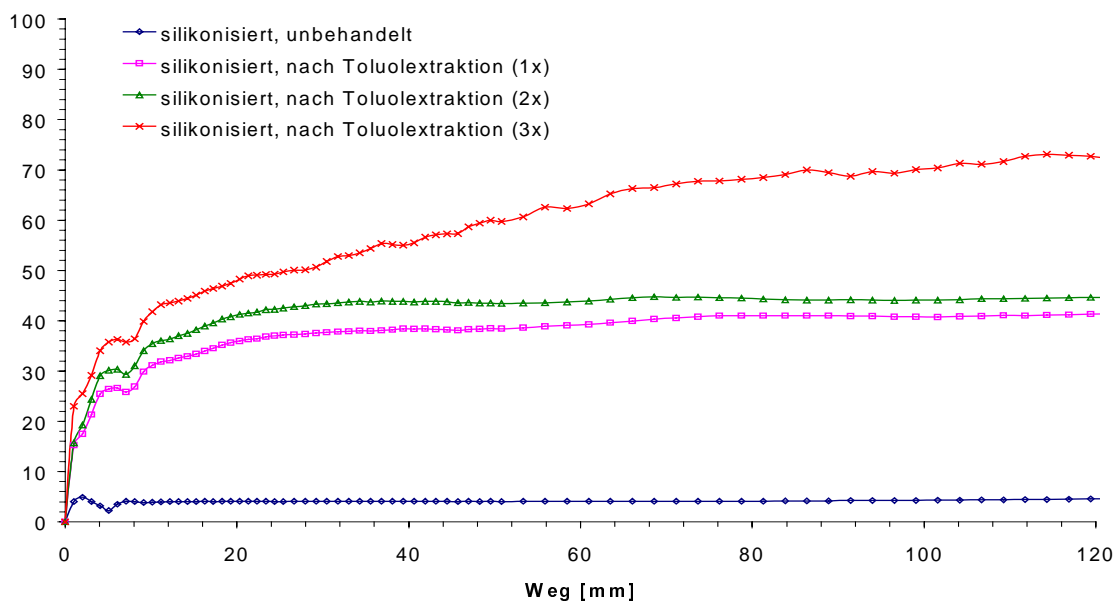


Abb. 12 Gleit- und Haftreibungsverhalten in entsilikonisierten Glaskartuschen

Im Mittel treten Werte von 4 N auf. Innerhalb der ersten 2-4 mm wird die Haftreibung überwunden und der Stopfen kommt ruckartig ins Gleiten.

Bei den lösemittelbehandelten Proben sieht man ebenfalls ein ausgeprägtes Gleitverhalten, allerdings auf einem wesentlich höheren Niveau. Die hierbei auftretenden mittleren Kraftwerte in der Gleitphase liegen bei ca. 40, 45 und 60 N für die 1x, 2x und 3x entsilikonisierten Proben.

Die Kraftkurve der 3x extrahierten Zylinder steigt mit fortschreitender Weglänge an.

Außerdem ist bei diesen Glaszylindern ein wellenförmiger Verlauf zu erkennen, der nach einer Wegstrecke von ca. 25 mm einsetzt. Das spricht dafür, daß hier auch der auf dem Stopfen zunächst vorhandene Silikonfilm abgeschert wurde und als Folge davon die Vorwärtsbewegung mehr ruckartig verläuft. Nach maximaler Extraktion werden die Gleiteigenschaften also erheblich schlechter, es kommt jedoch nicht zum Havarieren des Stopfens.

Zum Vergleich wurden auch Kraft/Weg-Kurven von nicht silikonisierten Glaszylindern aufgezeichnet.

Deren Meßkurven zeigen extrem hohe Kraftwerte von >600 N (siehe Abb. 13). Meistens wurde die Messung auf Grund des Erreichens der Maximalkraft abgebrochen. Einige der Glaszylinder zerbrachen beim Festfahren des Stopfens im Kartuschenzylinder.

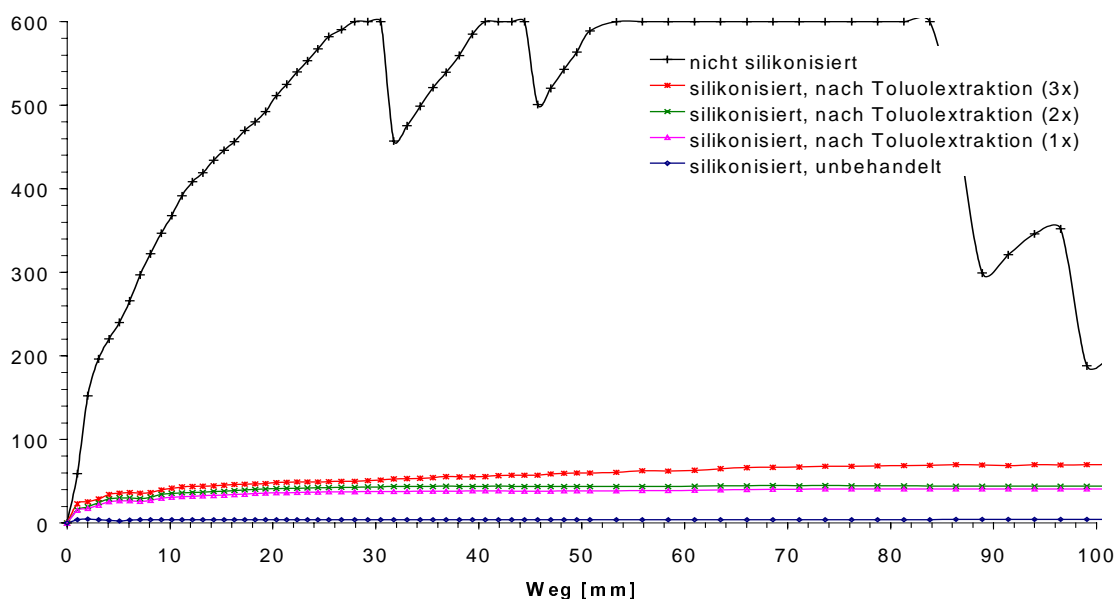


Abb. 13 Kraft/Weg-Diagramme silikonisierter und unbehandelter Glaszylinder

Dadurch bedingt bildet deren Mittelwertkurve einen stark schwankenden Verlauf. In Abb. 13 sieht man den sehr großen Unterschied zwischen den Mittelwerten von lösemittel-extrahierten und nicht silikonisierten Proben.

Besonders überraschend ist die Tatsache, daß trotz maximaler Extraktion des Silikonöls von den Glaswandungen dennoch die Reibungskräfte soweit herabgesetzt werden, daß ein Gleiten grundsätzlich noch möglich ist. Offensichtlich sind die Grenzflächenkräfte zwischen Glas und Gummi bei diesen Mustern sehr stark reduziert. Die Oberfläche hat also auch nach der erschöpfenden Extraktion stark hydrophobe Eigenschaften.

Das Experiment zeigt außerdem, daß die zwischen Stopfen und nicht silikonisierter Glaswand herrschenden Kräfte ein Gleiten des Stopfens nicht zulassen.

1.4.4 Ablaufverhalten von Suspensionen an silikonisierten Glasoberflächen

Auch Injektionsvials können einbrennsilikonisiert werden, um hydrophobe Innenflächen zu erhalten. Hydrophile Inhalte werden von dieser Wand abgestoßen und laufen sauber ab. Beim Arbeiten mit durch Lösemittlextraktion entsilikonisierten Fläschchen wurde festgestellt, daß sich das Ablaufverhalten durch die Extraktion nicht verändert hatte. Offensichtlich war die Oberfläche immer noch hydrophob.

Das Ablaufverhalten in silikonisierten Glasbehältnissen wurde 1977 durch Rieder und Steinbach [32] am Beispiel einer Penicillin- (hydrophil) und einer Talkumsuspension (hydrophob) in beschichteten Reagenzgläsern gezeigt. Talkum haftet nach Aufschütteln gut an silikonisiertem Glas, an unbehandeltem jedoch weitaus weniger. Bei der Penicillinsuspension verhält es sich entgegengesetzt. Die Gläser waren nach der Silikonisierung jedoch nicht Lösemittel-extrahiert worden.

Vom Silikonhersteller Dow Corning [43] wird zum schnellen Nachweis, ob silikonisiertes oder unbehandeltes Glas vorliegt, empfohlen, Feststoffstaub von z. Bsp. Talkum, Stärke, Calciumcarbonat oder Titandioxid auf die Oberfläche zu bringen, welcher an behandelten Gläsern (eingebraut oder nicht) haften bleiben wird. Dieser Schnelltest wird in der Praxis häufig eingesetzt.

Die kurze Studie dokumentiert, wie sich das Ablaufverhalten nach Behandlung der silikonisierten Behältnisse mit verschiedenen Lösemitteln und Detergentien darstellt.

1.4.4.1 Material

Zur Prüfung wurden 20 ml Injektionsflaschen aus Fiolax[®] eingesetzt.

- 1.) Injektionsvial, nicht silikonisiert
- 2.) Injektionsvial, einbrennsilikonisiert
- 3.) Injektionsvial, einbrennsilikonisiert, 3x mit Toluol extrahiert
- 4.) Injektionsvial, einbrennsilikonisiert, 3x mit Toluol extrahiert, 3h bei 600° C erhitzt
- 5.) Injektionsvial, einbrennsilikonisiert, 3x mit Dichlormethan extrahiert
- 6.) Injektionsvial, einbrennsilikonisiert, 3x mit Detergentienlösung extrahiert

1.4.4.2 Probenvorbereitung:

Silikonisierung	industrielle Silikonisierung aus wäßriger Emulsion (siehe 0)
Extraktion	3 x 30 sec. mit je 5 ml Lösemittel; Trocknung bei RT bei Detergentien: Nachspülen mit Wasser, bis keine Schaumbildung mehr erfolgt, Trocknung bei 50° C im Trockenschrank
Reagenzien	Toluol p.a., Merck; Dichlormethan p.a., Merck Wäßrige Lösung von Triton-X-100 [®] und Polysorbat-20, 1% (m/V) Wasser: hochrein, Qualität milli-Q [®] , Fa. Waters Talkum (als hydrophober Feststoff) Galaktose (als hydrophiler Feststoff)

1.4.4.3 Durchführung

Von jedem Probentyp wurden 6 Muster präpariert. Die Proben 1 und 2 wurden ohne weitere Vorbehandlung analysiert. In alle Injektionsflaschen wurden dann je 2.5 g des betreffenden Feststoffes eingewogen und das Behältnis mit einem Teflon-beschichteten Gummistopfen verschlossen und verbördelt.

Zunächst wurden die befüllten Vials mit dem trockenen Feststoff geschüttelt und der Zustand mit digitalisierten Videoaufnahmen dokumentiert.

Nach Zugabe von 10 ml Wasser durch ein Minispik®-System wurden die Behältnisse 15 sec. lang intensiv geschüttelt. Die Dokumentation des dann bestehenden Zustandes erfolgte unmittelbar anschließend durch Videoaufnahmen.

1.4.5 Ergebnisse

Als erste Probegruppe wurden die unbehandelten Vials trocken und nach Suspendierung bewertet (siehe Abb. 14).



Abb. 14 Ablaufverhalten von Suspensionen in nicht silikonisierten Vials
oben: suspendiert; unten: trocken geschüttelt; links: Galaktose; rechts: Talkum

Die Galaktose zeigt bei diesen Glastypeen eine ausgeprägte Wandhaftung sowohl im trockenen (größere Aggregate) als auch im suspendierten Zustand (feinverteilt). Die Objekte mit Talkum-Befüllung verhalten sich anders. Im trockenen Zustand findet eine gleichmäßige Belegung mit feinem Staub statt, die Talkumsuspension wird von der Wand eher abgestoßen. Es befinden sich aber einige anhaftende Suspensionstropfen an der Wand.

Bei den silikonisierten Flaschen (Abb. 15) hat sich das Verhalten geändert. Im Falle der Galaktose-Suspension sieht man jetzt ein vollständiges Ablaufen des Inhaltes von der Glaswand. Auch im trockenen Zustand ist die Wandbelegung deutlich geringer als im Ausgangszustand. Das Talkum-Pulver haftet noch stärker an der silikonisierten Wand. Im suspendierten Zustand ist das Verhalten aber ähnlich der hydrophilen Suspension von Galaktose. Der Inhalt läuft, anders als in der Literatur beschrieben [32], im wesentlichen ab, es verbleiben jedoch Tropfen der Suspension an der Wand. Das Abstoßen der hydrophilen Suspension von Galaktose ist in der Hydrophobierung der Behälterwand durch das Silikonöl begründet.

Nach der Extraktion mit Toluol (Abb. 16) sind diese Effekte erhalten geblieben, sie haben sich sogar teilweise verstärkt. Völlig klar sind die Fläschchen mit Galaktose-Suspension durch das vollständige Ablaufen des Suspensionfilmes. Im trockenen Zustand sieht man ebenfalls nahezu keine Pulveradhäsion. Umgekehrt ist jedoch das Verhalten der Talkumbefüllten Gläser: Es ist sowohl eine ausgeprägte Pulveranhaftung wie auch das Verbleiben von zusammenhängenden Stücken des Suspensionsfilmes auf der Innenwand zu bemerken.



Abb. 15 Ablaufverhalten von Suspensionen in silikonisierten Vials
oben: suspendiert; unten: trocken geschüttelt; links: Galaktose; rechts: Talkum

Diese Eigenschaften bringen zum Ausdruck, daß die Extraktion mit Lösemitteln den hydrophoben Status der Oberfläche nicht rückgängig macht. Es kann daher vermutet werden, daß ein Teil der Silikonschicht immer noch auf der Glaswand anhaftet.



Abb. 16 Ablaufverhalten von Suspensionen in silikonisierten, extrahierten Vials
oben: suspendiert; unten: trocken geschüttelt; links: Galaktose; rechts: Talkum

Die Befunde nach der Behandlung der silikonisierten Vials mit Dichlormethan bzw. mit der Emulgatorlösung decken sich mit denen nach Toluolextraktion. Sie werden daher hier nicht abgebildet.

Im letztgenannten Fall haften die Galaktose-Pulverpartikel etwas stärker an der Behälterwand. Entgegen den Beobachtungen von Rieder und Steinbach [32] bildet die Talkumsuspension nach Umschütteln immer anhaftende Tropfen und Bereiche.

Zur Analyse des Ablaufverhaltens wurden auch silikonisierte Gläser eingesetzt, die nach Extraktion für 3 Stunden hohen Temperaturen von 600° C ausgesetzt waren. Durch diese Behandlung hat sich die Oberflächenbeschaffenheit wieder stark verändert.

Die Galaktose-Suspension läuft nun nicht mehr von der Wand ab. Sie haftet feinverteilt an der Wand. Die trocken geschüttelten Vials haben eine zusammenhängende Pulverschicht von Galaktose an der Wand adsorbiert. Bei den Talkum-Fläschchen haftet deutlich weniger Feststoff an der Wandung, nach Suspendierung ist bei diesen ausgeheizten Vials auch bei Talkum eine stärkere Wandbelegung zu sehen. Durch die Hitzebehandlung ist der Ausgangszustand der Gläser wieder eingetreten und die Innenoberfläche hat keine hydrophoben Eigenschaften mehr. Durch die reduzierte Menge (Verbrennung) an zufällig vorhandenen Stoffen auf der Oberfläche sind die reinen Glaseigenschaften bei diesem Probenotyp stärker ausgeprägt als im Ausgangszustand.



Abb. 17 Ablaufverhalten von Suspensionen in silikonisierten, extrahierten Vials nach Behandlung bei 600° C
oben: suspendiert; unten: trocken geschüttelt; links: Galaktose; rechts: Talkum

Die nach der Extraktion verbleibende organische Oberflächenschicht ist durch die thermische Behandlung zerstört und entfernt worden.

1.4.6 Randwinkel-Ausbildung von Wasser auf silikonisierten Glasoberflächen

In Handversuchen wurde festgestellt, daß beim Schütteln wäßriger Flüssigkeiten in silikonisierten und anschließend Lösemittel-behandelten Glasbehältnissen Tropfen entstehen, die deutliche Kontaktwinkel zur Glasoberfläche ausbilden. Diese sind gegenüber nicht silikonisierten Behältnissen auffallend größer.

Diese Beobachtung wurde durch einen erweiterten Versuch statistisch abgesichert.

Durch verschiedene Vorbehandlung der Gläser mit Lösemitteln und bei unterschiedlichen Temperaturen sollte das Lösungsverhalten und die Thermostabilität der Silikonölbeschichtung untersucht werden.

1.4.6.1 Literatur

Das Verfahren der Randwinkelmessung zur Beurteilung chemisch-physikalischer Oberflächeneigenschaften ist weit verbreitet. Lange bevor Techniken wie ESCA, TOF-SIMS, CP-MAS-NMR oder DRIFT- Spektroskopie zur Verfügung standen, wurden Oberflächenstudien vielfach auf das Kontaktwinkelverfahren gestützt. Trotz neuer Verfahren ist die Methode zur Oberflächenanalyse heute immer noch aktuell.

Zur Theorie der Randwinkelausbildung sowie Oberflächenspannung und –energie siehe 1.2.3.1. Frühe Untersuchungen zur Randwinkelausbildung auf silikonisierten Gläsern fanden bereits in den 40er bis 60er Jahren statt und wurden in der Einleitung ausführlich dargestellt. Ein Review (Kontaktwinkel-Studien bis 1964) findet sich bei Riddiford und Elliot [65].

Der Vorteil der Kontaktwinkelmessung liegt darin, Oberflächen unter verschiedenen Bedingungen beurteilen zu können. So können neben einfachen statischen Messungen durch aufgesetzte Tropfen (engl. "sessile drop") auch dynamische Messungen mit in Bewegung befindlichen Tropfen durchgeführt werden. Riddiford und Elliot [66,67] befaßten sich intensiv mit dynamischen Messungen (Vorrück- bzw. Rückzugswinkel, engl. "advancing /receding contact angle") und setzten für ihre Studien Gläser ein, die mit reaktiven Silanen silikonisiert worden waren.

Zur differenzierenden Beurteilung von Oberflächen können verschiedene Flüssigkeiten zur Messung eingesetzt werden, wie zum Beispiel Rieder und Steinbach zeigten [32], die zur Bewertung silikonisierter Gläser neben Wasser auch Glycol, Paraffinöl und Glycerin einsetzten. Es können auch verschiedene Dreiphasensysteme aufgebaut werden, wie z.Bsp. Wasser-in-Luft, Luft-in-Wasser oder Octanol-in-Wasser.

Weiterhin können Kontaktwinkel zeitabhängig gemessen werden, um die Wechselwirkung der Festkörperoberfläche mit den umgebenden Medien besser sichtbar zu machen. Bis zur Einstellung eines Gleichgewichtes erhält man bei solchem Vorgehen Kontaktwinkel-Zeit-Kurven, die auch für kinetische Betrachtungen eingesetzt werden können.

Ruckenstein und Lee [68] verwendeten bei der zeitabhängigen Analyse von PDMS-beschichteten Gläsern (hydrolytische Präparation mit reaktiven Silanen) Hexan, Cyclohexan, Octanol und Methyleniodid zum Aufbau verschiedener Dreiphasensysteme. Aus den unterschiedlichen Randwinkeldaten konnten die Autoren polare und unpolare Anteile von Oberflächenenergien bestimmen.

Mit der gleichen Methode analysierten Lee und Ruckenstein [69] die Oberflächenumstrukturierung von PDMS und Hydrogelen an der Kontaktfläche mit dem aufgesetzten Wassertropfen im Verhältnis zur Kontaktzeit.

Eine sehr umfangreiche Arbeit über N-Alkyl derivatisierte Oberflächen von Borosilicatgläsern stellten Park und Andrade [70] vor. Gemessen wurden dynamische Kontaktwinkel nach dem Wilhelmi-Platten-Prinzip im Wasser-in-Luft- bzw. Wasser/Methanol-in-Luft-System.

Zur Messung wurden Glasplatten mit mono- und difunktionellen Methylchlorsilanen silikonisiert. Die Messungen zeigten Einflüsse der Alkyl-Kettenlänge und der Funktionalität der eingesetzten Silane auf die Höhe des Kontaktwinkels. Daraus konnten Aussagen über die Stabilität und den Ordnungszustand der Silikonlage abgeleitet werden.

Heute wird die Randwinkelanalyse vor allem parallel mit anderen Verfahren (s.o) eingesetzt, um deren analytische Information zu ergänzen. Zusätzlich zu ESCA-Analysen wurden z.Bsp. Kontaktwinkelmessungen für Studien an Copolymer-Oberflächen [85,95] verwendet.

Die zeitabhängige Restrukturierung oxidativ hydrophilisierter PDMS-Oberflächen und anderer hydrophober Polymere wurde von einigen Autoren mit XPS untersucht. An ähnlichen Oberflächen wurden auch dynamische Kontaktwinkelanalysen durchgeführt.

z.B. Ducloux und Owen [90] (PDMS-Formtrennmittel), Morra et al.[92] (zeitabhängige Kontaktwinkel-Daten und kinetische Arrhenius-Analyse) oder Hillborg et al.[94] (dynamische Kontaktwinkelmessungen).

1.4.6.2 Material und Methodik

1.4.6.2.1 Untersuchungsgut

Da die Messung von Kontaktwinkeln auf gekrümmten Oberflächen nicht möglich ist, wurden für die Bestimmung auf Oberflächen von Glasinjektionsflaschen die weitestgehend flachen Bodenstücke abgetrennt. Aus den Bodenflächen wurden anschließend kleinere Bruchstücke gebildet und möglichst ebene für die Analysen ausgewählt.

- 1.) Flaschenboden, nicht silikonisiert, Anlieferzustand
- 2.) Flaschenboden, silikonisiert, nicht lösemittelbehandelt (Produktionsware)
- 3.) Flaschenboden, silikonisiert, lösemittelbehandelt
- 4.) Flaschenboden, silikonisiert, lösemittelbehandelt, 1h bei 400° C getempert
- 5.) Flaschenboden, silikonisiert, lösemittelbehandelt, 1h bei 450° C getempert
- 6.) Flaschenboden, silikonisiert, lösemittelbehandelt, 1h bei 500° C getempert
- 7.) Flaschenboden, silikonisiert, lösemittelbehandelt, 1h bei 550° C getempert
- 8.) Flaschenboden, silikonisiert, lösemittelbehandelt, 1h bei 600° C getempert
- 9.) DURAN® -Flachglas, nicht silikonisiert
- 10.) DURAN® -Flachglas, silikonisiert und lösemittelbehandelt
- 11.) DURAN® -Flachglas, mit kalt gespreiteter Silikonölschicht

1.4.6.2.2 Silikonisierung

Die Silikonisierung der Proben 2-8 erfolgte industriell aus wäßriger Emulsion (Verfahren: Einsprühen wäßriger Silikonölemulsion (Baysilone-Ölemulsion-H®), (c) 2.5%; Einbrennen im Heißlufttunnel für 15 min bei 320° C).

Probe 10 wurde im Labormaßstab silikonisiert. (Verfahren: wäßrige Silikonölemulsion Baysilone-Ölemulsion-H®, (c) 2.5% im Tauchbad, Abtropfen überschüssiger Emulsion; Einbrennen im Muffelofen für 20 min bei 330° C).

1.4.6.2.3 Weitere Probenvorbereitung

- | | |
|-------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Probe 1, 3, 9 :
+ 10 | <ul style="list-style-type: none"> • Behandlung der Prüfmuster für 2h mit siedendem Toluol am Rückfluß • 5 x Spülen mit Toluol p.A. • Trocknen bei Raumtemperatur |
| Probe 4–8 : | <ul style="list-style-type: none"> • zunächst wie Probe 3 (Lösemittelbehandlung) • für je eine Stunde bei den oben angegebenen Temperaturen |
| Probe 11 : | <ul style="list-style-type: none"> • wie Probe 9 • Aufbringen eines Silikonölfilmes (d) durch Spreitung eines Öltropfens zwischen 2 Flachglasmustern |

1.4.6.2.4 Reagenzien:

- Meßflüssigkeit: reinst-Wasser (Qualität: Waters milli-Q®)
- Lösemittel: Toluol p.A., Merck
- Silikonölemulsion: Baysilone–Ölemulsion-H®
- Silikonöl: Baysilone-MPH®, 100 cSt.

1.4.6.3 Durchführung

Die Messung des Kontaktwinkels erfolgte mit einem Zeiss-Jena Profilprojektor, Modell MP 320. Die Glasproben (außer Probe 2 und 11) wurden vor der Messung intensiv mit Linsenpapier gereinigt und in den Strahlengang eingebracht.

Mit einer Einwegspritze und Kanüle wurde ein ca. 20 µl großer Wassertropfen auf die zu analysierende Oberfläche aufgesetzt. Nach Scharfstellung des Tropfenprofils erfolgte die Randwinkelmessung durch Anlegen einer Tangente am jeweils rechten und linken Rand des Tropfenprofils und Ablesen des Winkels an einer Skala. Von je 10 Meßwerten wurde für jede Probe ein Mittelwert gebildet.

Bei den Kontaktwinkelmessungen wurde nach der statischen sessile-drop-Methode gearbeitet. Die Messung erfolgte nicht zeitabhängig. Nach Aufsetzen des Tropfens verging nur soviel Zeit, wie zur Einstellung des Projektors notwendig war. Die Proben wurden nicht in speziellen Medien equilibriert, alle waren aber nach Präparation bis zur Messung unter Raumtemperatur-Bedingungen gelagert worden.

1.4.7 Ergebnisse und Diskussion

Es wurden die Wasser-in-Luft Kontaktwinkel (W/L) auf den Injektionsflaschenböden im Ausgangszustand, nach Silikonisierung sowie nach Lösemittel- und Hitzebehandlung der Muster verglichen. Die Darstellung der Werte zeigt Abb. 18. Die Streuung resultiert aus den zufälligen, unterschiedlich langen Equilibrierzeiten des Tropfens auf der zu prüfenden Oberfläche. Mit einer Abweichung von $\pm 2^\circ$ ist auch bei sorgfältigsten Bedingungen zu rechnen.

Der Randwinkel der unsilikonisierten Probe liegt bei ca. 30° , obwohl auf reinem Glas eine vollständige Spreitung eines Wassertropfens bzw. ein Kontaktwinkel von annähernd 0° zu erwarten wäre.

Diese Bedingung erreicht man jedoch nur durch Ätzen mit oxidierenden Säuren, wie zum Beispiel Chromschwefelsäure. Für die vergleichenden Messungen war ein solches Vorgehen jedoch nicht notwendig. Der erhöhte Randwinkel resultiert aus der Anwesenheit von organischen Verunreinigungen. (Siehe dazu auch Ergebnisse aus ESCA- und TOF-SIMS-Studien bei nicht silikonisierten Gläsern unter 2.5.4.5, 2.5.2 und 6.4.2.)

Nach der Silikonisierung steigt der Kontaktwinkel steil an und liegt im Mittel bei über 90° . Es ist anzunehmen, daß bei diesen Proben noch ablösbares Silikonöl auf der Oberfläche der Gläser vorhanden ist. In diesem Zustand ist die Hydrophobie der Oberfläche am größten. Nach Steinbach [32] werden Randwinkel in dieser Höhe bereits bei Einbrenntemperaturen von 200°C erreicht, bei Verwendung von reaktiven Hydromethylpolysiloxanen bereits bei 100°C .

Spitze und Richards [45] verglichen Gläser, die mit unterschiedlich funktionellen Chlorsilanen und mit verschiedenen substituierten Polysiloxanen silikonisiert worden waren. Die Randwinkel

nach der Behandlung waren vergleichbar groß. In derselben Studie wurden auch der Einfluß der Einbrenntemperatur und Konzentration des Silikonpolymers auf die Höhe des Randwinkels bzw. die Güte der damit erzielbaren Hydrophobisierung untersucht.

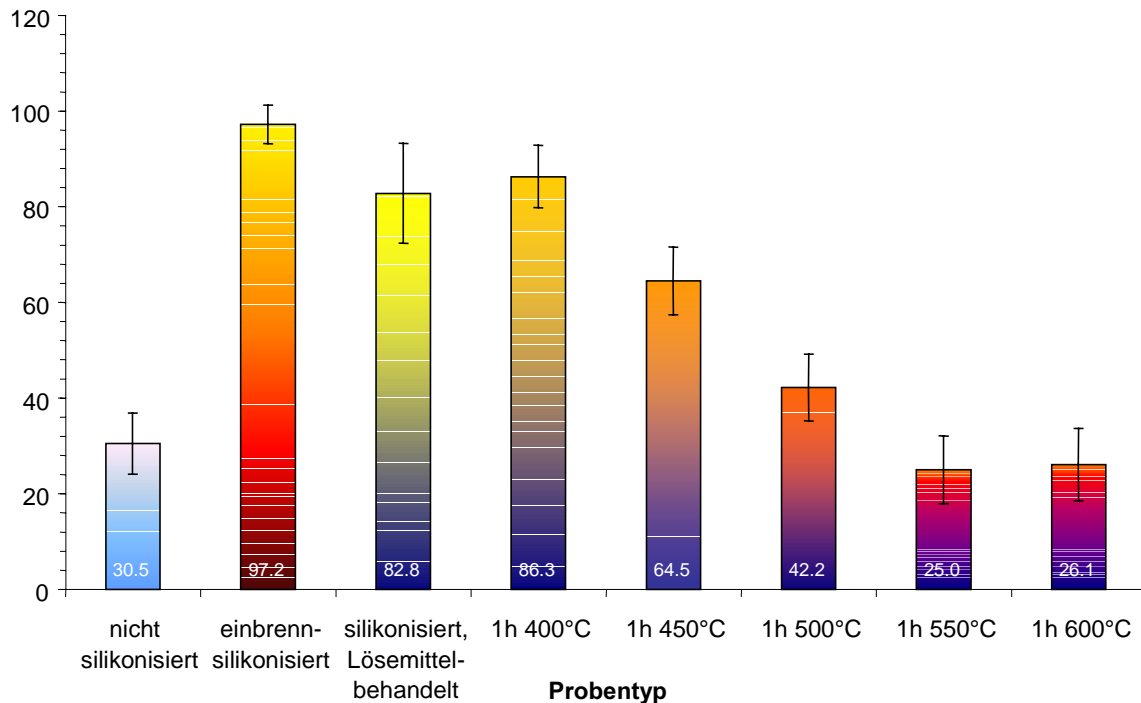


Abb. 18 Kontaktwinkel unbehandelter, silikonisierter und LM-extrahierter Behältnisgläser (vor und nach Exposition bei verschiedenen Temperaturen); Fehlerindikator = 1xSD

Nach der Lösemittelbehandlung (siedendes Toluol, 2h) ist der Randwinkel zwar auf 82° abgesunken, liegt aber immer noch auf einem hohen Niveau. Diese Beobachtung zeigt, daß die Oberfläche immer noch organisch modifiziert sein muß. Das Lösemittel hat die Silikonschicht nicht vollständig entfernt, sondern nur auf eine unlösliche Dünnschicht reduziert. Die Streuung ist bei diesen Proben am größten. Dies kann als Hinweis auf eine relativ inhomogene Oberflächenschicht gewertet werden.

Proben des letztgenannten Typs wurden nun bei steigenden Temperaturen für jeweils 1h behandelt. Die bei 400° C belastete Probe zeigt einen vergleichbar hohen Kontaktwinkel wie die nicht erhitze. Der Winkel ist im Vergleich sogar noch etwas angestiegen. Möglicherweise hat sich die Oberflächenlage unter diesen Bedingungen auf der Oberfläche stärker orientiert. Nachfolgend sieht man mit steigender Temperatur einen allmählichen Abfall der Randwinkel, die bei 550° C wieder auf dem Ausgangsniveau bzw. dicht unter diesem liegen (siehe Abb. 18).

Spitze und Richards [45] bewerteten nicht nur die Thermostabilität von Silikonölen bei verschiedenen Einbrenntemperaturen und konstanter Zeit, sondern auch in Abhängigkeit von der Zeit. Betrachtet wurde dabei jedoch das Verhalten der gesamten und nicht wie hier der reduzierten Silikonschicht. Nach ihren Ergebnissen zeigten die mit Polydimethylsiloxan und Methylphenylsiloxan beschichteten Gläser bei langer Hitzeexposition die höchste Stabilität.

Selbst bei fünfstündiger 450° C-Behandlung wurde bei ihnen kein Abfall des Kontaktwinkels beobachtet.

50e thermogravimetrische Analysen (14.3.9.2 und 14.3.3) und Literaturwerte zeigen, ist insbesondere in Luftatmosphäre bei 450° C schon mit einer spürbaren thermischen Depolymerisation bzw. Verbrennung von PDMS zu rechnen. Da die Reaktion aber vergleichsweise langsam einsetzt, kam es in der genannten Studie [45] noch nicht zu einem Abfall des Kontaktwinkels innerhalb von 5 Stunden Behandlungszeit. Wahrscheinlich war die nach dem Einbrennen resultierende Schicht noch relativ dick und reduzierte sich nur langsam. Auf den hier verwendeten Lösemittel-behandelten Gläsern ist nur noch eine äußerst dünne Silikonlage anzunehmen. Um den hohen Randwinkel auszubilden, ist theoretisch die Anwesenheit einer Monolage von PDMS ausreichend. Die bei 450° C eintretende Pyrolyse reduziert diese Lage rasch, so daß ein Randwinkelabfall einsetzt. Mit einer signifikanten Absenkung des Randwinkels ist bei den Übergangstemperaturen (400-450° C) daher erst zu rechnen, wenn nur noch eine sehr dünne Silikonlage auf der Oberfläche vorhanden ist.

Ein weiterer Versuch wurde mit im Labor silikonisierten Flachgläsern durchgeführt. Neben einer einbrennsilikonisierten Probe wurde eine unbehandelte Glasprobe sowie ein kalt präparierter dickerer Silikonfilm auf dem gleichen Glastyp untersucht.

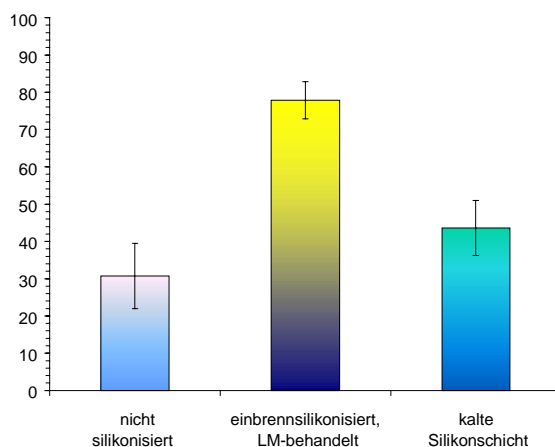


Abb. 19 Kontaktwinkel auf silikonisierten Flachgläsern

Die Randwinkel auf der nicht silikonisierten Probe sind mit denen der Behältergläser vergleichbar. Bei der silikonisierten Probe werden knapp 80° erreicht. Interessant ist die Randwinkelbildung auf der kalt gespreiteten Silikonölschicht. Die Winkel liegen mit 44° nur relativ gering über den Ausgangswerten der unsilikonisierten Proben. Eigentlich wären hier viel höhere Werte zu erwarten, aber die gespreitete Silikonölschicht tritt offensichtlich in stärkere Wechselwirkung mit dem Wassertropfen als dies bei dem Festkörper möglich ist.

Auch bei Rieder und Steinbach [32] traten bei Temperung silikonisierter

Gläser bei 30° C für 5 Stunden (also ohne Einbrennen) nur Winkel von ca. 45° auf. Die Anwendung von hohen Temperaturen hat daher einen entscheidenden Einfluß auf die Ausbildung des Hydrophobeffektes. Dieses Phänomen muß durch die Orientierung der Siloxanketten bewirkt werden. Bei nicht erhitzten Silikonölschichten herrscht eine zufällige, ungeordnete Struktur der Moleküle, die daneben eine Wechselwirkung von Wasser mit Siloxansauerstoffen zuläßt. Dabei können anscheinend auch die Grenzflächenkräfte des Silikonöls (Schaumzerstörer) wirksam werden, und die Kontaktwinkel fallen ab. Werden die Ketten (auch in Multilagen) durch die Anwendung hoher Temperaturen mit ihren organischen Resten zur Luftseite hin orientiert, steigt die Hydrophobie der Oberfläche und damit der Kontaktwinkel stark an.

1.5 ERGEBNISSE DER EXPERIMENTELLEN EINFÜHRUNG

1.5.1 Gleitverhalten

Zwar erhöhten sich Gleit- und Haftreibungswerte der untersuchten Spritzen nach Extraktion deutlich, aber nicht annähernd so, wie es bei Annahme der vollständigen Entfernung der Silikonölschicht zu erwarten gewesen wäre.

- Durch Lösemittlextraktion von silikonisierten Glaskartuschen werden die Gleiteigenschaften von Gummistopfen in diesen Behältnissen maßgeblich verändert.
- Die zum Drücken des Stopfens benötigte Kraft steigt nach stufenweiser Lösemittelbehandlung ebenso stufenartig auf das ca. Zehnfache ihres Ausgangswertes an.
- Im Vergleich mit unsilikonisierten Kartuschen sieht man, daß die Grenzflächenkräfte zwischen Stopfen und Glaswand durch eine beständige Hydrophobie der Oberfläche auch nach mehrmaliger Extraktion um mindestens den Faktor 10 verringert werden und ein Gleiten von Gummistopfen ermöglichen.
- Die Eigenschaften der extrahierten Zylinder deuten auf eine organisch modifizierte Glasoberfläche hin.
- Das Experiment mit unbeschichteten Glasspritzen führt zum Festsetzen des Stopfens und in der Folge häufig zum Glasbruch.

Für ein einwandfreies Gleiten von Gummi auf Glas ist also eine freie Silikonschicht unabdingbar, auch wenn bereits eine äußerst dünne Lage zur Reduktion der Grenzflächenkräfte ausreicht.

1.5.2 Ablaufverhalten

An silikonisierten und unsilikonisierten Injektionsflaschen wurde mittels Pulverhaftung und Wandbelegung durch Feststoffsuspensionen gezeigt, wie sich die Oberflächeneigenschaften nach der Silikonisierung verändern. Es wird eine stark hydrophobe Oberfläche erzeugt. Durch das Extrahieren dieser Behältnisse mit lipophilen Lösemitteln und mit Lösungen nicht-ionischer Emulgatoren, wie sie üblicherweise für Silikonölemulsionen eingesetzt werden, wird die Hydrophobie der Oberfläche nicht beeinflusst. Auch wenn evtl. der überwiegende Teil des Silikonöls dadurch entfernt wird, verbleibt offensichtlich eine an der Glasgrenzfläche stark gebundene Schicht, welche die Oberflächeneigenschaften maßgeblich bestimmt.

Setzt man die extrahierten Behältnisse wiederum Temperaturen von 600° C aus, gehen die hydrophoben Eigenschaften verloren. Der Ausgangszustand stellt sich wieder ein und läßt die Glaseigenschaften noch typischer hervortreten.

Bei den Versuchen mit Galaktose-Suspensionen traten die Unterschiede am deutlichsten hervor. Talkum lieferte jedoch nicht die genau entgegengesetzten Effekte, sondern verhielt sich eher uneinheitlich.

1.5.3 Kontaktwinkel

Vergleichende Randwinkelmessungen auf silikonisierten Behältnisgläsern zeigten das Verhalten der durch Einbrennsilikonisierung erzeugten Silikonölschicht. Durch die Behandlung mit Lösemitteln wird der größte Teil des Silikons von der Oberfläche entfernt. Die hydrophoben Eigenschaften des Festkörpers verändern sich aber nur gering, wie die Persistenz hoher Randwinkel zeigt. Eine Abnahme um ca. 10° wird durch die Behandlung bewirkt.

Durch Behandlung der so erhaltenen Gläser mit reduzierter Silikonschicht bei steigenden Temperaturen wird die hydrophobe Schicht schrittweise entfernt. Bei isothermer Behandlung mit 400°C wird während einer Stunde noch keine Abnahme des Kontaktwinkels bewirkt. Die Beschichtung an der Grenzfläche ist daher unter diesen Bedingungen als stabil anzusehen. Das Einsetzen pyrolytischer Prozesse führt bei 450°C innerhalb einer Stunde zu einer sichtbaren Reduktion der Hydrophobie, ausgedrückt durch ein Absinken des Kontaktwinkels. Die Verbrennung des Silikons ist bei 550° nach einer Stunde abgeschlossen. Die weitere Erhöhung der Temperatur bewirkt keine zusätzliche Verringerung des Kontaktwinkels.

Der Vergleich mit einer kalt silikonisierten Modellprobe aus DURAN[®] Flachglas zeigte, daß das Einbrennen einen ganz wesentlichen Effekt auf die Hydrophobie der Oberfläche hat. Auf einer flüssigen, ungeordneten Silikonölschicht werden viel geringere Randwinkel ausgebildet als nach entsprechender Einbrennbehandlung. Die Wechselwirkungen zwischen der flüssigen Silikonschicht und dem Wassertropfen sind daher anders und werden wahrscheinlich durch die Grenzflächenaktivität des Silikonöls mitbestimmt. Offensichtlich wird daher auch in einer aus vielen Lagen bestehenden PDMS-Beschichtung durch Hitzebehandlung ein Orientierungsvorgang ausgelöst, der nicht nur durch die Anwesenheit der Glasoberfläche erklärt werden kann, wie dies bei Rieder und Steinbach [32] erfolgte.

Es kann deswegen gefolgert werden, daß der Hitzeprozess für die Erzielung einer guten Hydrophobierwirkung notwendig ist, denn es werden ohne thermische Behandlung nur geringe Randwinkel erzielt.

Es kann weiterhin auf eine Verbrennung einer organischen Substanz auf der Oberfläche geschlossen werden, welche die hydrophoben Eigenschaften bedingte.

1.6 INTERPRETATION: ERGEBNIS DER EINBRENNSILIKONISIERUNG

Die vorstehend beschriebenen Messungen und Beobachtungen lassen folgenden Schluß zu:



Die Einbrennsilikonisierung von Glas hinterläßt **mindestens zwei differenzierbare Komponenten** auf der Oberfläche:

1. Eine organische **Dünnschicht**, die der Glasoberfläche direkt aufliegt und sich durch folgende Eigenschaften auszeichnet:
 - ➔ Dicke der Schicht im Bereich einer oder einiger weniger Monolagen
 - ➔ Ursache für hydrophobe Festkörpereigenschaften des Glases
 - ➔ Orientierung an der Grenzfläche durch "Strukturbefehl" des starren Glases
 - ➔ Beständigkeit gegen Lösemittel und Detergentien
 - ➔ Starkes Bindungsverhalten an der Glasoberfläche (chemische Bindung?)
2. Eine **Bulkschicht** von PDMS oberhalb der Grenzfläche, die charakterisiert werden kann durch:
 - ➔ Dicke der Schicht je nach Menge des eingesetzten Silikonöls
 - ➔ Orientierung durch Einbrennen (Hydrophobwirkung)
 - ➔ Löslichkeit in geeigneten organischen Lösemitteln
 - ➔ Ursache und notwendiger Faktor für die Gleitreibungsreduktion
 - ➔ Veränderung in ihrer molekularen Zusammensetzung gegenüber dem Ausgangsprodukt
 - ➔ schwache Bindungskräfte (Adsorption/Kohäsion)

Es ist Ziel der Analysen dieser Arbeit, diese beiden Hauptkomponenten näher zu charakterisieren bzw. ihre Veränderung gegenüber dem Ausgangszustand zu beschreiben.

1.7 BEWERTUNG UND ZUSAMMENFASSUNG

Die vorstehende Analyse des Wissensstandes über die Glassilikonisierung zeigt den defizitären Zustand bei der Erforschung dieses Prozesses, obwohl er seit mindestens 50 Jahren erfolgreich angewandt wird. Über logische Schlußfolgerungen und theoretische Annahmen hinaus wird von keinem der Autoren plausibles Material angeboten. Die hier betrachteten Untersuchungen sind am intensivsten vor dreißig Jahren durchgeführt worden und wurden lediglich auf dem Gebiet der Spreitungsfilme auf Wasser um moderne Methoden ergänzt.

Auch die Verfahren zur Bewertung der Eigenschaften von silikonisierten Gläsern sind nie wesentlich erweitert worden, obwohl dies notwendig ist, um die Güte der Silikonbehandlung zu bewerten.

Es fehlen geeignete analytische Methoden, die eine weiterreichende Beschreibung des Einbrennvorganges erlauben.

Es ist anzunehmen, daß die Gesamtheit der während der Einbrennsilikonisierung ablaufenden Prozesse sehr komplex ist. Eine wichtige Rolle spielt dabei die Temperaturbelastbarkeit der eingesetzten Silikonölemulsionen und der in ihnen enthaltenen Silikonöle. Je nach chemischer Zusammensetzung des Ausgangsmaterials und seiner Eigenschaften hinsichtlich Flüchtigkeit, Molekulargewicht und Thermostabilität kann das Resultat der Silikonisierung durchaus unterschiedlich sein, obwohl der technische Prozess durch eingehende Validierung zahlreicher Parameter wie z.B. Einbrennzeit und –dauer beherrschbar ist. Problemlösungen erfolgen dabei meist durch Variation der Bedingungen auf empirischer Basis.

Zwar gibt es Bemühungen, auf andere Art ortsfeste, beständige hydrophobe Oberflächenbeschichtungen zu erzeugen, dennoch ist das Verfahren für die pharmazeutische Industrie in der Parenteraliafertigung nicht wegzudenken.

Die Silikonisierung sollte daher genauer hinterfragt werden, speziell auch vor dem Hintergrund, daß die Entwicklung von Präparaten in vorgefüllten Injektions-Systemen stetig zunimmt, und hinsichtlich der möglichen Wechselwirkungen zwischen Arzneimittel und Silikonbeschichtung, weil hier eine gleitfähige Schicht essentiell für die Funktionalität ist und es bislang keinen Ersatz für Silikonöle gibt.

Da die Interpretation des Silikonisierresultates zu der Aussage führt, daß mindestens zwei verschiedene Arten von Silikon nach der Einbrennsilikonisierung anwesend sind, werden die gewählten analytischen Methoden zur Beschreibung der Phänomene an dieser Einteilung orientiert.

1.7.1 TEIL I: Analyse der Glasgrenzfläche

Zur Analyse der **dem Glas aufliegenden Grenzschicht** ist es notwendig, einerseits deren Existenz überhaupt nachzuweisen und andererseits strukturelle Betrachtungen anzustellen. Alle Experimente hierzu werden an Glasobjekten durchgeführt, die vorher mit einem geeigneten Lösemittel behandelt wurden, um die Silikonölschicht auf den Anteil zu reduzieren, der an der Glasoberfläche fest gebunden ist.

1. Massenspektroskopie

- Direktverdampfungsanalysen mit Glaspulvern im Zentrum einer Ionenquelle
- Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektroskopie (TOF-SIMS) zur Oberflächenmassenanalyse silikonisierter Gläser

2. FT-Infrarotspektroskopie

- attenuierte Totalreflexion (multiple oder einfache Reflexion)
- externe Reflexion mit "grazing angle"-Lichteinfall

- diffuse Reflexion an pulverisierten Gläsern
- Photoakustik-FTIR-Spektroskopie

3. Chemische Oberflächenanalyse (ESCA/XPS)

- small-spot-XPS an flachen und gekrümmten Objekten und Nachweis von PDMS
- Nachweis oder Ausschluß einer chemischen Bindung des Silikons an der Glasoberfläche
- Analyse der Bindungselektronen- und damit der chemischen Feinstruktur

4. Oberflächen-Imaging-Verfahren:

- Rasterelektronenmikroskopie (REM)
- Rasterkraftmikroskopie (AFM/SFM)

1.7.2 TEIL II: Analyse der löslichen Silikonölschicht

Der zweite Block fokussiert auf den Aufbau analytischer Methoden für die Charakterisierung der postulierten **Silikonöl-Bulkschicht**.

Die Analysen werden hierbei durch Extraktion der Oberfläche und Bewertung des Extraktes mit der jeweiligen Technik durchgeführt. Parallel werden vergleichende Untersuchungen mit entsprechenden Ausgangsmaterialien gemacht.

1 Thermisches Verhalten von Silikonölen und -emulsionen

1.1 Thermoanalyse

- Thermogravimetrie für Verdampfungs- und Pyrolysestudien und –simulationen
- Differential Wärmestrom Kalorimetrie
- "vorher-nachher"-Charakterisierung
- Temperatur-Flüchtigkeits Betrachtungen

2 Chemische Veränderung von Silikonölen durch Einbrennsilikonisierung

Ziel ist es eine "vorher-nachher" Relation mit den ausgewählten Methoden durchzuführen.

2.1 Gelpermeationschromatographie (GPC/SEC)

- Charakterisierung von Silikonölen (Hersteller/Chargen)
- Veränderung der Molekulargewichtsverteilung durch Hitzebehandlung

2.2 Gaschromatographie

- Zusammensetzung von Silikonölen hinsichtlich ihrer verdampfbaren Anteile
- "vorher-nachher"-Bewertung von Silikonölen

2.3 Infrarotspektroskopie

- Kettenlängenveränderungen durch Analyse von Bandenintensitätsverhältnissen
- Differenzierung verschiedenviskoser Silikonöle

2.4 Kernmagnetische Resonanzspektroskopie

- Anwesenheit von Emulgatoren nach der Einbrennsilikonisierung

3 Beeinflussung von Arzneimitteln durch Migration von Silikonölen

3.1 Atomabsorptionsspektroskopie

- Spurenanalyse von Silikonöl in flüssigen Arzneizubereitungen
- Wiederfindung von ablösbarem Silikonöl nach geringstmöglicher Silikonisierung

Ziel dieser Arbeit ist es, eine vielseitige analytische Beschreibung zu erarbeiten, die eine zeitgemäße Bewertung der Silikonisierung von Pharmapackmitteln aus Glas erlaubt und die es ermöglicht, technische Probleme besser zu verstehen.

Die breite Anlage der ausgewählten analytischen Techniken zur Beschreibung des Themas "Einbrennsilikonisierung bei pharmazeutischen Glaspackmitteln" soll es ermöglichen, aus verschiedenen Bereichen Informationen zusammenzutragen, die dann zu einer Gesamtbeschreibung des Problems verdichtet werden können.

Das umfangreiche Wissen zur Analytik von Polydimethylsiloxanen aus den verschiedensten wissenschaftlichen Gebieten bildet dabei die Grundlage zur Erforschung des hauptsächlich im pharmazeutischen Bereich angewendeten Verfahrens der Einbrennsilikonisierung.

2 CHEMISCHE OBERFLÄCHENANALYSE SILIKONISierter GLÄSER MIT RÖNTGENPHOTOELEKTRONENSPEKTROSKOPIE

2.1 EINFÜHRUNG / DEFINITION

Die ESCA-Methodik wird vielfältig zur Klärung der chemischen Zusammensetzung und -struktur von Oberflächen eingesetzt. Die Abkürzung ESCA ist ein Oberbegriff für zwei spektroskopische Verfahren:

- Röntgenphotoelektronenspektroskopie (RPS) (X-ray photoelectron spectroscopy = XPS)
- Augerelektronenspektroskopie (AES)

Häufig werden die Verfahren separat angewandt, auch wenn das Auftreten von Photo- und Augerelektronen je nach Anregungsart gleichzeitig erfolgen kann.

Die Kombination von Informationen aus beiden Verfahren bietet zusätzliche Möglichkeiten bei der Oberflächenanalyse.

2.2 MESSPRINZIP

Bei ESCA handelt es sich um ein stark oberflächensensitives Verfahren, bei dem eine Probe mittels hochenergetischer elektromagnetischer (Röntgen-) oder korpuskulärer (Elektronen-) Bestrahlung zur Emission von Photo- respektive Augerelektronen angeregt wird.

Die aus Oberflächenatomen freigewordenen Elektronen werden mittels Sekundärelektronenvervielfachern detektiert. Sie besitzen eine elementspezifische kinetische Energie, die von geeigneten Analysatoren gemessen werden kann. Die kinetische Energie steht über die Anregungsenergie der Strahlungsquelle mit der jeweiligen Bindungsenergie des Atoms in Zusammenhang. Letztere wird dadurch errechnet.

Obwohl der Emissionsprozess in der gesamten Probe stattfindet, können nur die Elektronen aus den oberflächennahen Atom- bzw. Moleküllagen die Probe unbeeinträchtigt verlassen, Elektronen aus tiefer gelegenen Atomen werden abgelenkt oder geben ihre Energie durch Kollision ab.

Die Emission aus der Probe erfolgt nur, wenn die mittlere freie Weglänge der jeweiligen Elektronen, ebenfalls elementspezifisch, größer ist, als der in der Probe zurückgelegte Weg. Daraus resultiert die Oberflächensensitivität, denn die Information entsteht, begrenzt durch die freie Weglänge, nur aus den obersten Atomlagen einer maximalen Dicke von bis zu 10 nm.

Als primäres Meßergebnis erhält man eine qualitative und orientierend quantitative Aussage über die in den Oberflächenschichten vorkommenden Atome.

Die Nachweisgrenze für eine Atomspecies liegt dabei bei einer Anzahl von Atomen, welche rechnerisch 1/1000 einer Monolage entspricht.

Wesentlich erweitert wird der Informationsgehalt durch die Tatsache, daß die kinetische Energie der gemessenen Elektronen nicht nur von der Identität des jeweiligen Elementes ab-

hängt, sondern auch durch die elektronische Umgebung des betreffenden Atoms beeinflusst wird. Die gemessenen Photo- und Augeremissionslinien unterliegen dadurch einer chemischen Verschiebung, die eine Differenzierung unterschiedlicher Bindungszustände von gleichen Elementen ermöglicht.

Durch Analyse der kinetischen Energie der Valenzelektronen entsteht ein für die betreffende Substanz typisches Spektrum. Man kann aus dem vorliegenden fingerprintartigen Bild die Identität bestimmter Moleküle ableiten. Weiterhin können die experimentellen Daten mit Modellrechnungen verglichen werden, um Aufschluß über die Valenzelektronenverteilung hinsichtlich Geometrie und Überlappung der Orbitale zu gewinnen.

2.2.1 Physikalische Grundlagen

Während die Photoelektronenemission durch charakteristische Röntgenstrahlung (z.B. durch die Mg-K α -Linie) bewirkt wird, können Augerelektronen ihrerseits nur durch elektronische oder durch hochenergetische Röntgenbremsstrahlung freigesetzt werden. Das erklärt das gleichzeitige Auftreten von beiden Arten von Elektronen, da Augerelektronen durch in der Probe gestreute Photoelektronen ausgelöst werden können.

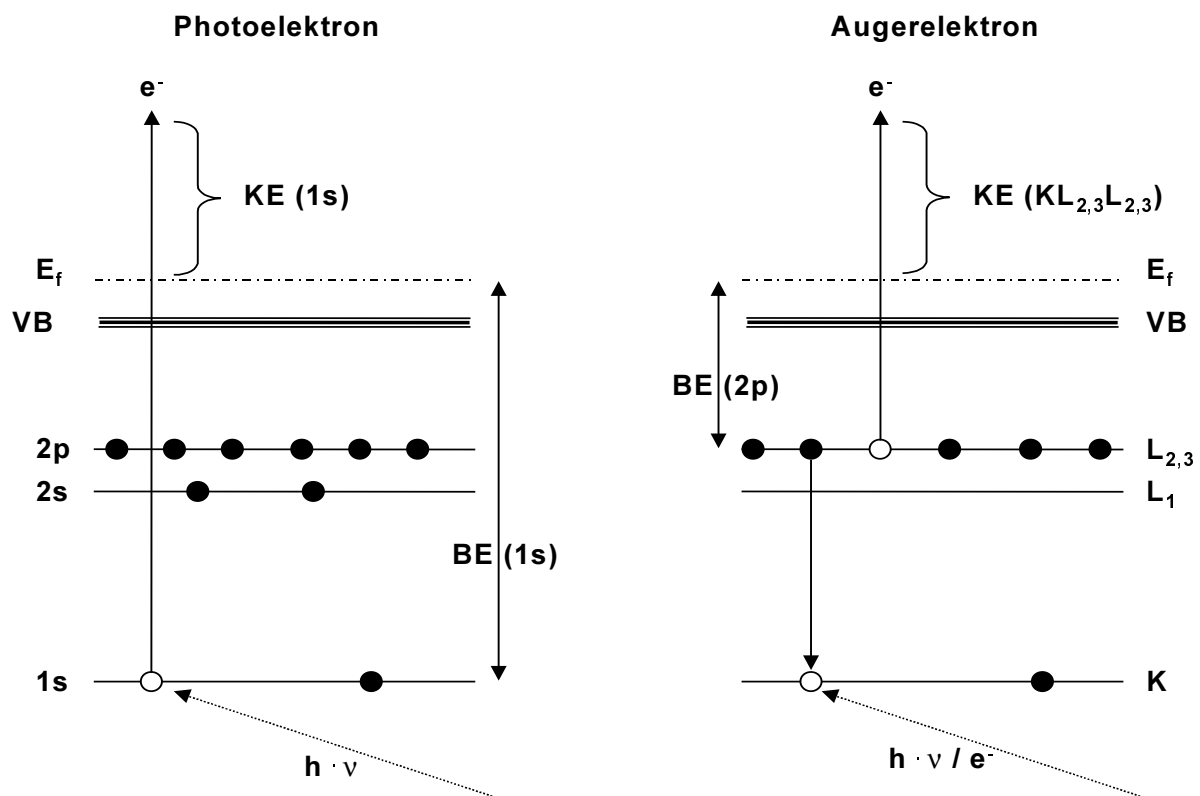


Abb. 20 Elektronenübergänge der Photo- und Augeremission (modif. n. [71])
 E_f = Fermi-Level; BE = Bindungsenergie; KE = Kinetische Energie;
 K, L, 1, 2: Energieniveaus; VB = Valenzband; $h\nu$ = Strahlungsenergie

Das linke Schema in Abb. 20 zeigt die Photoelektronenemission während der XPS-Messung. Ein anregender elektromagnetischer Energiebetrag $h\nu$ schlägt ein Elektron aus einer kernnahen Schale (Core-Level), hier ein 1s-Niveau. Das gebildete Photoelektron der kinetischen Energie KE verläßt die Oberflächenschicht der Probe und kann detektiert werden. Die erzeugte Elektronenfehlstelle führt zur negativen Aufladung der Probenoberfläche, die bei

Nichtleitern teilweise durch gestreute Elektronen in der Probe wieder aufgefüllt und kompensiert wird.

In der rechten Abbildung ist der Augeremissionsprozess dargestellt (Beispiel $KL_{2,3}L_{2,3}$, tritt z.B. bei Si auf). Nach Anregung (Elektron/Bremsstrahlung) entsteht ebenfalls eine Lücke in einem kernnahen Energieniveau, in diesem Fall der K-Schale. Das entstehende Loch wird durch ein Elektron aus einem darüberliegenden Energieniveau $L_{2,3}$ aufgefüllt. Die dabei freiwerdende Energie kann ihrerseits in Form von Röntgenstrahlung oder durch Emission eines Augerelektrons abgegeben werden. Im Beispiel wird ein Augerelektron aus derselben Schale abgegeben. Findet ein solcher Übergang in der Probenoberflächenschicht statt, kann die kinetische Energie des emittierten Augerelektrons gemessen werden. Häufig sind ganze Auger-Übergangsgruppen mit unterschiedlicher Intensität im Spektrum zu sehen. Die Benennung der jeweiligen Übergänge erfolgt durch aufeinanderfolgende Bezeichnung des Kernniveaus der primären Elektronenlücke, der auffüllenden und der Auger-emittierenden Schale.

Bei der Photoelektronenemission ist die kinetische Energie des Elektrons von der Anregungswellenlänge abhängig. Die Bindungsenergie des Kernelektrons setzt sich aus der kinetischen Energie des Photoelektrons und der Energie des Röntgenphotons zusammen. Zur korrekten Bestimmung muß noch eine Funktion eingeführt werden, welche die negative Aufladung der Probenoberfläche berücksichtigt.

$$(14) \quad BE(\text{Kernelektron}) = h\nu - KE(\text{Photoelektron}) - D$$

$$(15) \quad KE(\text{Photoelektron}) = h\nu - BE(\text{Kernelektron})$$

D = Ausgleichsfunktion

Die genannte Aufladung der Probe bei der Analyse von Nichtleitern führt zu einer Verschiebung aller Linien des jeweiligen gemessenen Spektrums ohne Veränderung von deren relativer Lage zueinander.

Zur genauen Bestimmung von Bindungsenergien muß daher eine Aufladungskorrektur durchgeführt werden, bei der die gemessenen Werte in Bezug zu einer Referenzlinie, deren Lage bekannt ist oder festgelegt wird, gesetzt werden müssen.

Die Energie des Photo- und des Augerelektrons steht in Zusammenhang mit dem Augerparameter α :

$$(16) \quad \alpha = KE(\text{Auger}) + BE(\text{Kernelektron}) - h\nu$$

$$\Rightarrow \alpha = KE(\text{Auger}) - KE(\text{Photoelektron})$$

Als Differenz der kinetischen Energien von Photo- und Augerelektron ergibt sich der Augerparameter unabhängig von der Lage des Spektrums und kann daher auch ohne Aufladungskorrektur bestimmt werden.

Daraus lässt sich außerdem der modifizierte Augerparameter α' ableiten, der auf Gaarenstroom & Winograd [72] zurückgeht. Er ist definiert als die Summe aus der kinetischen Energie des Augerelektrons und der *Bindungsenergie* des Photoelektrons.

$$(17) \quad \alpha' = \alpha + hv = KE(\text{Auger}) + BE(\text{Photoelektron})$$

hv = Energie der Röntgenphotonen

α = Augerparameter

α' = modifizierter Augerparameter

KE = Kinetische Energie

BE = Bindungsenergie

Da KE(A) und BE(P) beide von der Anregungsenergie hv unabhängig sind, eignet sich der Parameter α' auch zum Vergleich von mit verschiedenen Anregungsquellen erzeugten Daten [73].

2.2.2 Literatur: ESCA-Oberflächenanalyse siliciumhaltiger Proben

ESCA wird in verschiedenen Bereichen zur Untersuchung von anorganischen und organischen Siliciumverbindungen verwendet. Dabei steht meistens die Klärung von speziellen Oberflächenphänomenen im Vordergrund.

Petersen et al. [74] geben einen aktuellen Überblick über die Verwendung von ESCA zur Analyse von Siliciumverbindungen. Verschiedene Artikel zur Anwendung von ESCA auf Silane und Grenzflächen wurden von Leyden [75] publiziert.

Insbesondere zur Analyse von sehr dünnen Filmen auf verschiedenen Substraten eignet sich die Elektronenspektroskopie. Daher werden XPS und AES z.B. zur Untersuchung des Adhäsionsmechanismus von reaktiven Organosiliciumverbindungen wie Silan-Kupplungskomponenten bei der Beschichtung von Oberflächen eingesetzt [76].

Williams und Tagney [77] beschrieben mechanistische Gesichtspunkte bei der Silanisierung von Silica-Gel Oberflächen. Sung et al. [78] untersuchten die Chemisorption von Amino-propylsilanen auf einem Aluminiumoxidsubstrat.

Silanschichten auf Glas wurden von Phillips und Hercules präpariert und anschließend durch XPS analysiert [79].

Linton et al. charakterisierten Trimethylsilyl-modifizierte Siliciumdioxid-Oberflächen mittels XPS und weiteren Verfahren [80]. Wie hier werden häufig andere oberflächensensitive Methoden wie Diffuse-Reflexions-FTIR-Spektroskopie (=DRIFT), Photoakustikspektroskopie (=PAS-FTIR), Festkörper- ^{29}Si -NMR, Kontaktwinkelmessung oder Sekundärionenmassenspektroskopie parallel verwendet.

Auch mittels Augerelektronenspektroskopie können Beschichtungen auf Si-haltigen Substraten untersucht werden. Cain und Sacher erstellten mit dieser Technik Tiefenprofile von Schichten aus Silan-Kupplungskomponenten auf Siliciumplatten [81].

Stupian [82] differenzierte verschiedene Organosilikone (M-, D-, T- und Q-funktionell) mittels der LMM-Augerlinie.

In einer anderen Studie konnten Haque und Spiegler [83] die Ursache für Fehlkontakte in elektronischen Geräten finden. Sie wiesen dünne Silikonölfilme mit Augerelektronenspektroskopie nach (L_{MM} - und K_{LL} -Übergänge).

Polydimethylsiloxane werden häufig mit anderen polymeren Substanzen zu Block- und Pfropfpolymeren verarbeitet oder mit diesen gemischt. Mit Photoelektronenspektroskopie lassen sich Studien zur Orientierung der PDMS-Segmente auf den Oberflächen der jeweiligen Polymere betreiben [84,85,86,87,88,89]. Im Hinblick auf den medizinischen Einsatz von Silikonpolymeren, z.B. als Kathetermaterial, sind die Oberflächeneigenschaften, die die Adhäsion von Biomolekülen beeinflussen können, besonders interessant.

Flüssige Polydimethylsiloxane werden industriell vielfach als Formtrennmittel eingesetzt. Eine Studie von Duell und Owen [90] charakterisiert verschiedene PDMS-basierte Trennmittel mittels XPS.

In der Textilindustrie führten Millard und Pavlath [91] XPS-Studien über Faserbeschichtungen aus Polysiloxanen mit XPS durch.

Einige Autoren [92,93] untersuchten die Veränderung von Polydimethylsiloxan-Oberflächen bei Elastomeren nach Exposition in stark oxidativen Atmosphären wie Sauerstoff- oder Hochspannungsentladungs-Plasmen an Hand der hochaufgelösten Si 2p-Linie. Winkelabhängige Experimente zeigten die Veränderung der Zusammensetzung mit zunehmender Entfernung von der Oberfläche [93].

Hillborg und Gedde [94] untersuchten unter ähnlichen Bedingungen kürzlich die Rehydrophobisierung Plasma-behandelter PDMS-Oberflächen. Sie fanden dabei eine Diffusion niedermolekularer Siloxane aus dem inneren Elastomerenmaterial an die Oberfläche.

Fakes und Newton [95] studierten die Oberflächenmodifikation von PDMS-haltigen Kontaktlinsenmaterialien durch Entladungs-Plasmen. Durch Verwendung verschiedener Anregungsquellen wurden Tiefenprofile erzeugt.

Ferenczy et al. [96] untersuchten die elektronische Feinstruktur von drei Organosilikonpolymeren. Für Polydimethyl-, Polydiphenylsiloxan sowie Polydimethylsilsesquioxan wurden Modellrechnungen durchgeführt und mit experimentellen Daten verglichen.

Tossel et al. [97] analysierten die Orbitalinteraktion bei methylierten Siloxanen.

2.3 VERGLEICHENDE XPS-ANALYSE UNTERSCHIEDLICH BEHANDELTER GLASOBERFLÄCHEN

2.3.1 Zielsetzung

Durch Einbrennsilikonisierung mit oligomeren Polydimethylsiloxanen entsteht eine löse-mittelresistente, hydrophobe Glasoberfläche.

Die ESCA-Analyse von silikonisierten und mehrfach mit lipophilen Lösemitteln extrahierten Glasbehältnissen kann folgende Informationen liefern:

- Detektion einer organischen Silikonschicht auf der Oberfläche der Probe im Vergleich mit unbehandelten Proben
- Veränderungen gegenüber dem Ausgangsmaterial (Oxidationen, Vernetzungen)
- Bindungszustand an der Grenzfläche (Chemi- oder Physisorption)
- chemische Zustandsanalyse (chemical state) der Ausgangsmaterialien und der silikonisierten Glasprobe durch kombinierte XPS/AES-Analytik
- Vergleich von mit unterschiedlichen Ölen silikonisierten Proben

2.4 MATERIAL UND METHODIK

2.4.1 Glasproben

Zur Analyse wurden Proben aus zwei verschiedenen Glasbehältnissen gefertigt.

- Injektionsvials aus Schott-Rohrglas (Fiolax[®]), Volumen 20 ml, silikonisiert und unsilikonisiert
- Glaskartuschenzylinder aus Schott-Rohrglas (Fiolax[®]), Volumen: 100 ml, silikonisiert und nicht silikonisiert

Die Proben wurden aus authentischen Produktionschargen gezogen.

2.4.2 Silikonöle

Die Silikonisierung der Behältnisse erfolgte aus wässriger Emulsion mit anschließender Heißluftsterilisation bzw. -vulkanisation (= Einbrennsilikonisierung).

Für die Silikonisierung wurden kommerzielle Silikonölemulsionen eingesetzt.

In die Injektionsflaschen wurde Baysilone Ölemulsion-H eingesprüht. Die Hitzebehandlung erfolgte anschließend für 15 min bei 320° C in einem Heißlufttunnel.

Die Kartuschenkörper wurden mit Dow Corning 365 medical grade Emulsion silikonisiert und anschließend für 28 min bei 320° C im Heißlufttunnel behandelt.

Beide Emulsionen wurden vor der Anwendung mit Wasser für Injektionszwecke auf 2.5% (Baysilone) bzw 1.8% (Dow Corning) verdünnt.

Als Vergleich standen die in den Emulsionen enthaltenen Silikonöle zur Verfügung.

- 1.) Baysilone M-100 (100cSt)
- 2.) Dow Corning 360 medical fluid, (350 cSt.)

2.4.3 Probenvorbereitung

Alle Glasbehältnisse (silikonisiert und unbehandelt) wurden 3x mit Toluol p.A. extrahiert. Dazu wurden die Behältnisse mit Stopfen verschlossen und mit 5 ml (Vials) bzw. 15 ml (Kartuschenzylinder) 1 min lang geschüttelt. Die organischen Lösungen wurden verworfen. Durch die Behandlung sollten bei den nicht silikonisierten Gläsern Verunreinigungen entfernt, bei den silikonisierten Proben überschüssiges lösliches Silikon extrahiert werden.

Eine dritte Probenreihe wurde durch dreistündiges Erhitzen von zuvor silikonisierten und extrahierten Behältnissen bei 600° C im Glühofen hergestellt.

Nach Auftrennung der so gewonnenen drei verschiedenen Mustersorten wurden mittels einer Trennscheibe Probenstücke von ca. 1x1 cm Fläche ausgeschnitten. Unmittelbar nach dem Ausschneiden wurden alle Muster intensiv mehrfach mit hochreinem Wasser (Waters, milli-Q®) gespült. Zuletzt wurden die Proben im Trockenschrank bei 50° C getrocknet.

Diese hergestellten Proben wurden ohne weitere Vorbehandlung vermessen.

Die Vergleichsproben reiner Polydimethylsiloxane wurden davon abweichend präpariert. Auf einen zuvor mit Gold besputterten Si-Wafer wurden 50 µl einer Lösung des betreffenden Silikonöls (1 mg/ml in Hexan p.A.) aufgetropft. Nach Verdampfen des Lösemittels wurde der zurückbleibende Film analysiert.

Die Vergleichsprobe "Silikon auf Glas" wurde ebenfalls mit einer Lösung präpariert. Dazu wurde ein Glasbodenstück des Zustandes nicht silikonisiert einer Fläche von 4 cm² mit 10 µl einer Lösung des Silikonöls (1.) (Konz.: 0.1 mg/ml) dotiert und das Verdampfen des Lösemittels abgewartet (Monolayer-Präparation). Die Probe wurde in dieser Form verwendet. Durch Aufnahme von Übersichtsspektren wurde mit dem Auftreten von schwachen Natriumsignalen das Vorhandensein einer ausreichend dünnen Silikonschicht für die Messung von Mischspektren verifiziert.

2.4.4 Methodische Daten

Alle Messungen erfolgten mit einem small spot ESCA Spektrometer des Typs SSX-100 der Fa. Surface Science Instruments / VG Scientific, East Grinstead, UK. Die Registrierung der Photoelektronen erfolgt dabei durch einen 180°-hemispherischen Analysator vom Chaney-Typ.

Die Abmessungen des analysierten Bereiches entsprechen bei diesem Gerät in etwa einer Ellipse mit einer großen Achse von 1.0 mm und einer kleinen Achse von 0.25 mm.

Die Glasproben wurden mittels einer Kupfermaske, die Si-Wafer mittels Schrauben auf dem Probenhalter fixiert.

Die Kalibrierung des Gerätes einschließlich der Überprüfung der Linearität der Energieskala erfolgte gemäß Normenentwurf 2 der ISO/TC201/SC 7 N23 vom 14.06.1998 [98].

Die spektrale Auflösung betrug dabei FWHM = 0.9 eV für Au 4f_{7/2} bzw. FWHM = 0.84 eV für Ag 3d_{5/2}.

Die Anregung erfolgte durch charakteristische Al-K α -Röntgenstrahlung (E = 1486.6 eV)

Die Röntgenquelle wurde bei einer Leistung von 200 W mit einer Beschleunigungsspannung von 10 KV betrieben.

Zur Kompensation der Aufladung der nichtleitenden Proben während der Messung wurde eine low-energy electron flood gun mit einer Spannung von 1 eV entsprechend Ref. [99] betrieben.

Die Analysen wurden im Hochvakuum bei einem Restdruck von 5×10^{-8} mbar in der Meßkammer durchgeführt.

Die Spektrenaufnahme erfolgte bei den Übersichtsspektren zwischen 0 und 1100 eV mit einem Datenintervall von 1.08 eV und einer Auflösung von 4 eV . Die hochaufgelösten Spektren wurden in drei Regionen von 94-108 eV (Si 2p) 176-290 eV (C 1s) und 536-522 eV (O 1s) mit einem Datenintervall von 0.11 eV aufgezeichnet.

Das Valenzband wurde zwischen 0 und 30 eV aufgenommen, Datenintervall: 0.12 eV. Die Spektrenverarbeitung erfolgte mittels der Software X-Probe, Version 8.62 D, release for HP 9000 Users der Fa. Surface Science Instruments.

Die Kurvenanpassungsrechnungen wurden unter Zugrundelegung eines 80% Gauss- und 20% Lorentzanteils der Modellfunktionen durchgeführt.

Die Korrektur der statischen Probenaufladung der hochaufgelösten und der Valenzbandspektren erfolgte bei allen Proben in bezug auf das C 1s Signal für Kohlenwasserstoffe [99] bei 284.6 eV.

Der quantitativen Auswertung der Spektren wurden die Werte für die elementspezifischen Photoionisationsquerschnitte und mittleren freien Weglängen von Seah [100] zugrunde gelegt.

2.5 ERGEBNISSE UND DISKUSSION (SS-XPS)

2.5.1 Übersichtsspektren / Elementzusammensetzung

Von jeder Probe wurde zunächst ein Übersichtsspektrum zur Elementidentifikation angefertigt. Abb. 21 zeigt je ein repräsentatives Spektrum der vier vermessenen Probenotypen.

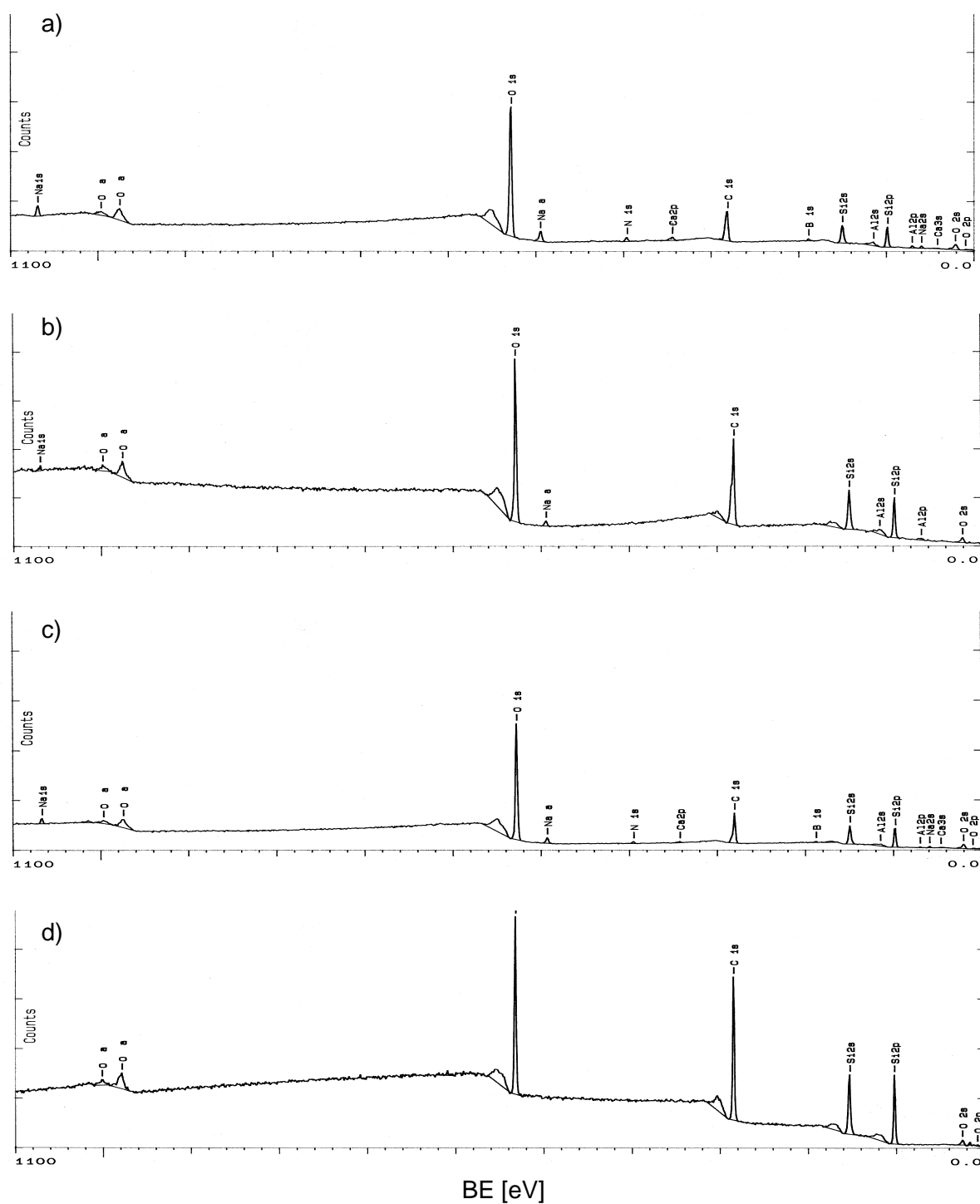


Abb. 21 ESCA-Übersichtsspektren verschiedener Proben
a) nicht silikonisiert; b) silikonisiert; c) silikonisiert, erhitzt; d) Polydimethylsiloxan

Die Mischprobe Glas + Silikon ist nicht dargestellt. Bei diesem Probentyp diene das Übersichtsspektrum nur als Abbruchkriterium für die gewünschte kalt präparierte Glas/Silikon-Mischprobe (siehe 2.4.3).

Von dieser Probe wurden aber hochaufgelöste Spektren der C 1s-, Si 2p- und O 1s-Linie sowie im Valenzbandbereich aufgenommen. Eine Bewertung ihrer quantitativen Oberflächenzusammensetzung wurde daher nicht durchgeführt.

Die Zusammensetzung einer jeweils typischen Probe zeigt Tab. 5.

Element	[Atom - %]			
	Glas, nicht Silikonisiert	Glas, silikonisiert	Glas, silikonisiert und hochehitzt	Polydimethyl- siloxan
Al	2.96	2.82	1.38	n.n
Si	15.97	20.34	19.58	26.51
B	2.84	n.n	2.48	n.n
C	29.98	48.00	30.11	49.79
Ca	0.91	n.n	0.36	n.n
N	2.17	n.n	1.35	n.n
O	43.12	28.43	43.41	23.70
Ba	n.n	n.n	n.n	n.n
Na	2.06	0.41	1.32	n.n
n.n. = nicht nachweisbar				

Tab. 5 Elementzusammensetzung der Glasproben und PDMS

Aus den Spektren bzw. der atomaren Zusammensetzung der Oberfläche lässt sich folgendes ableiten:

Im Spektrum des unbehandelten Glases (Abb. 21a) sind die für die eingesetzten Borosilicatgläser typischen Elemente Si, O, Na, B, Ca und Al enthalten. Photolinien der Spurenelemente Ba und K wurden in Einzelfällen ebenfalls identifiziert (nicht dargestellt).

Im Spektrum der silikonisierten Probe (Abb. 21b) sind in sehr geringem Anteil ebenfalls Elemente zu sehen, die der Glasschicht entsprechen, v.a. Aluminium und Natrium. Teilweise wurde auch Bor identifiziert (nicht dargestellt). Besonders auffällig ist der deutlich höhere Kohlenstoffanteil in dieser Probe, der die C1s-Intensität relativ zum O1 s-Signal stark erhöht.

Die silikonisierte und anschließend extrahierte und 600° C-behandelte Probe zeigt eine Zusammensetzung, die stark der unbehandelten ähnelt (Abb. 21c).

Neben den für die Borosilicatgläser typischen Elementen werden in der Oberflächenschicht der unsilikonisierten und der erhitzten Probe noch größere Mengen an Kohlenstoff und 1-2% Stickstoff nachgewiesen. Teilweise handelt es sich hierbei wahrscheinlich um organische Verunreinigungen, die bei der Vorbereitung der Proben (Extraktion und Erhitzen in Luftatmosphäre) eingeschleppt wurden. Desweiteren trägt die üblicherweise auf allen Proben vorhandene Kohlenstoff-Kontaminationsschicht zu dieser Linie bei.

Durch Sputtern mittels Ionenstrahlen kann diese Schicht entfernt werden, es kommt dabei jedoch auch leicht zu unkontrollierten Veränderungen der chemischen Bindungen an der Oberfläche, wie von Rothaar et al. [101] an Borosilicatglasoberflächen und Barr [102] an SiO₂/Al₂O₃-Materialien gezeigt wurde. Daher wurden keine Sputterversuche zur Beseitigung der Kohlenstoffschicht unternommen.

Im Spektrum des Polydimethylsiloxans (Abb. 21d) sind nur die Elemente C, Si, und O enthalten. Die prozentualen Anteile entsprechen den in der Literatur genannten Werten [110].

Aus der Gegenüberstellung der vier Spektren kann man ableiten, daß die Glasoberfläche durch die Silikonbehandlung deutlich verändert worden ist. Die Glaskomponenten sind in ihrer Intensität stark reduziert, die Elemente mit schwachen Photolinien werden nicht mehr detektiert. Parallel dazu erhöht sich der Kohlenstoffanteil erheblich. Das Spektrum der silikonisierten Probe stellt demnach eine Art Mischspektrum aus Glas- und Silikonölspektrum dar. Gut zu erkennen ist auch das Wiederauftreten der Photolinien der nur zu geringen Prozentanteilen im Glas enthaltenen Elemente nach Erhitzen der silikonisierten Probe. Die Veränderung der Oberflächenzusammensetzung wird dadurch offensichtlich rückgängig gemacht und der Ausgangszustand wiederhergestellt.

Element	Fiolax, theor. % (m/m)	Fiolax, exper. Atom % (ohne C+N)	PDMS, theor. Atom %	PDMS, exper. Atom %
O	52.0	63.1	25.0	23.7
Si	35.0	26.9	25.0	26.5
Na	5.2	3.5	-	-
B	3.2	4.2	-	-
Al	2.6	3.1	-	-
Ca	1.0	0.6	-	-
C	-	-	50.0	49.8

Tab. 6 Elementzusammensetzung theoretisch und experimentell

Vergleicht man die Elementzusammensetzung der Glasproben (entsprechend Abb. 21a und Abb. 21c, abzüglich C und N) mit der theoretischen Glaszusammensetzung (Herstellerangabe), wird eine gute Übereinstimmung erreicht.

Der höhere Sauerstoffgehalt der experimentell bestimmten Oberfläche kann dem höheren relativen Anteil an freien Hydroxylgruppen gegenüber der Glasmatrix zugeschrieben werden. In diesem Wert ist weiterhin noch der Sauerstoffanteil aus oxidierten C-Verbindungen enthalten, der hierfür nicht korrigiert werden konnte. Silicium ist in der Oberfläche daher gegenüber der theoretischen Bulk-Zusammensetzung reduziert.

Die übrigen Anteile decken sich innerhalb der üblichen Bestimmungsgenauigkeit von ESCA mit den Vergleichswerten.

Der Vergleich der theoretisch und praktisch bestimmten Prozentanteile für PDMS zeigt hohe Übereinstimmung.

2.5.2 Relative Anteile für Si, O und C

Um die Veränderung der Glasoberflächen nach verschiedenen Behandlungen genauer betrachten zu können, wurden zunächst die Mengenanteile der an der Beschichtung beteiligten Elemente Silicium, Sauerstoff und Kohlenstoff analysiert.

Probenzusammensetzung (Si / C / O)						
Probentyp	Atom %			Verhältnis		
	Si	C	O	C/Si	Si/O	C/O
Glas, unbehandelt	15.74 (12.2)	32.37 (16.5)	41.16 (9.2)	2.06	0.38	0.79
Glas, silikonisiert,	23.53 (10.2)	42.44 (9.5)	30.87 (6.0)	1.80	0.76	1.37
Glas, silikonisiert, 600° C behandelt	20.11 (4.9)	24.38 (42.3)	47.07 (12.4)	1.21	0.43	0.52
Polydimethylsiloxan (Silikonöl)	26.43 (0.4)	49.55 (0.6)	24.01 (1.8)	1.87	1.10	2.06

Tab. 7 absolute und relative Anteile von Si, O, und C
Mittelwerte aus n = 4; relative Standardabweichung in % in Klammern

Die prozentualen Anteile der drei Elemente führt Tab. 7 auf. Parallel dazu sind die Anteile der Elemente zueinander in Relation gesetzt.

Der relative Si-Anteil erhöht sich deutlich um fast 10% ausgehend von der unbehandelten zur silikonisierten Probe. Nach Erhitzen erfolgt ein Abfall zu einem gegenüber dem Ausgangswert immer noch höheren Niveau.

Spalte 2 zeigt den Anteil des Kohlenstoffs im Verlauf der Behandlung. Hier erfolgt ebenfalls zunächst ein Anstieg nach der Hitzebehandlung, aber ein Abfall zu deutlich niedrigeren Werten als im Ausgangszustand. Der sehr hohe Variationskoeffizient zeigt, daß die während der Hitzebehandlung auf der Probenoberfläche ablaufenden Reaktionen hinsichtlich des C-Anteils nicht reproduzierbar sind. Durch das Tempern wird allerdings der Gesamtanteil von Kohlenstoffverbindungen auf dem Glas herabgesetzt.

Der Sauerstoffanteil in der Oberfläche fällt nach der Silikonisierung ab. Der Sauerstoffgehalt nimmt dann nach Exposition in 600° C heißer Luft gegenüber dem Ausgangswert der unsilikonisierten Probe deutlich zu. Die Erklärung dafür ist, daß durch die Hitzebehandlung der Anteil oxidierter Verbindungen in der anhaftenden Kohlenstoffschicht erhöht wird. Ein weiteres Rational kann die Bildung von mehr freien Silanolgruppen auf der Glasoberfläche sein. Die Werte aus der Analyse des reinen Polydimethylsiloxans dienen als Vergleich. Sie repräsentieren die oben genannten theoretischen Werte.

Verdeutlicht werden diese Befunde in folgendem Säulendiagramm. Bei der Darstellung des Elementverhältnisses für C, O und Si wird vom Modell einer homogenen Verteilung innerhalb der analysierten Schicht ausgegangen. Gut zu erkennen ist die starke Abnahme des O-Anteils ausgehend von der nicht silikonisierten zur silikonisierten Probe und zum reinen Silikonöl. Der relative Kohlenstoffanteil steigt ebenso wie der Si-Anteil mäßig an. Nach der Hitzebehandlung ist der Kohlenstoffanteil zugunsten des Sauerstoffes reduziert. Diese Probe entspricht daher eher den Gegebenheiten eines reinen Glases, welches theoretisch natürlich keinen Kohlenstoff enthält. Die Fehlerdarstellung belegt, daß der Kohlenstoffanteil den größten Schwankungen unterworfen war.

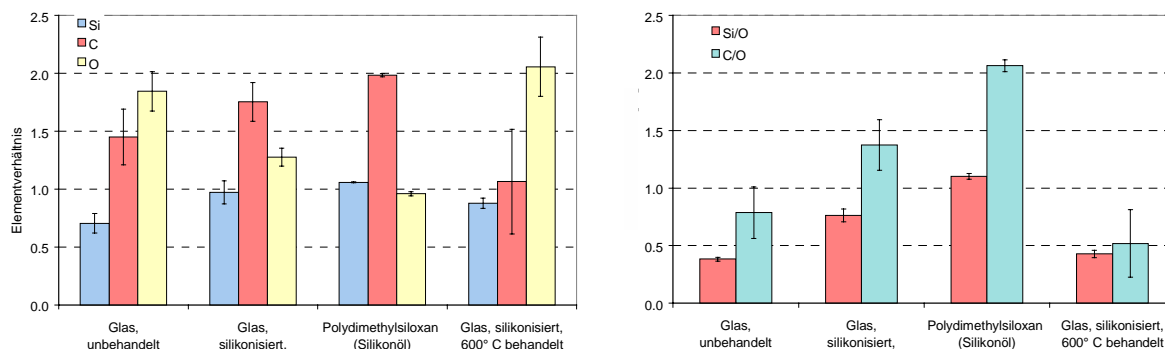


Abb. 22 links: Verhältnis von Si, C und O in verschiedenen Proben
rechts: relativer Anteil der Elemente C, O und Si zueinander
(Fehlerbalken = 1xSD)

Abb. 22 zeigt, daß die silikonisierte Probe in bezug auf die drei dargestellten Elemente große Ähnlichkeit mit den Verhältnissen in reinem Polydimethylsiloxan hat. Dies kann als Hinweis auf einen an der Oberfläche existierenden Polymethylsiloxanfilm gewertet werden. Durch die Hitzebehandlung wird die vermutete organische Schicht zerstört und eine gegenüber dem Ausgangszustand leicht veränderte Zusammensetzung bewirkt. Die Betrachtung der Quotienten einzelner Elementanteile (Abb. 22) unterstützt diese Aussagen.

Beim Vergleich der silikonisierten Probe mit reinem Silikonöl wird wieder deren Ähnlichkeit und der intermediäre Charakter zwischen dem unbehandelten Zustand und PDMS erkennbar. Die Histogramme zeigen ebenfalls, daß die Oberfläche den Charakter einer Mischung zwischen unbehandelter Glasprobe und Polydimethylsiloxan annimmt. Im PDMS betragen die atomaren Verhältnisse stöchiometrisch 1 : 2 : 1 entsprechend der obigen Abb. 22. Gut zu sehen ist auch, wie das Verhältnis von Kohlenstoff zu O durch den insgesamt reduzierten C-Anteil stark abnimmt. Die erhitzte Probe ist daher etwas "sauber" als das Ausgangsmaterial.

2.5.3 Hochaufgelöste Spektren der Si 2p-, O 1s- und C 1s-Linien

Zur differenzierten Analyse des chemischen Zustandes der Oberflächenatome Silicium, Sauerstoff und Kohlenstoff wurden hochaufgelöste Spektren in drei Regionen des Spektrums aufgezeichnet. Die Daten wurden bezüglich der statischen Probenaufladung korrigiert und anschließend Kurvenanpassungsrechnungen durchgeführt.

Alle Proben wurden ohne Zugabe eines Standards vermessen. Daher mußte die Probenaufladung durch Referenzierung auf das C 1s-Signal erfolgen. Dafür wurde vorausgesetzt, daß das von CH_x -Atomen hervorgerufene Signal trotz der unterschiedlichen Proben immer gleich bestimmt werden konnte. Die chemischen Unterschiede der Proben führen demgegenüber zu Verschiebungen der O 1s- und Si 2p Linien.

Für die Aufladungskorrektur wurde die relative Lage der Si-, C- und O-Linien durch Differenzbildung bestimmt.

Nr.	Probentyp	BE-Differenz		
		O 1s - Si 2p	C 1s - Si 2p	O 1s - C 1s
1	Glas,unbehandelt	429.39	182.13	247.26
2	Glas,silikonisiert	430.06	182.32	247.74
3	Glas,silikonisiert, 600° C	429.35	181.77	247.59
4	Polydimethylsiloxan (Silikonöl)	430.39	182.77	247.62
5	Glas + Silikon (kalt)	430.10	182.53	247.58

Tab. 8 BE-Differenzen verschiedener Proben

Die Bindungsenergiedifferenzen unterliegen je nach Probentyp Veränderungen von bis zu 1 eV. Am wenigsten ändert sich die O-C-Differenz. Die einbrennsilikonisierte Probe (2) ähnelt in den Differenzen denen der kalten Mischprobe Nr.5.

Der in der Literatur am häufigsten für das zufällige C 1s-Signal festgesetzte Wert liegt bei 284.6 eV. Er entspricht der Bindungsenergie der CH-Bindung in Kohlenwasserstoffen der allgemeinen Formel CH_x . Alle Proben wurden deswegen auf diesen Wert bezogen.

Nr.	Probentyp	BE (eV)		
		Si 2p	O 1s	C 1s
1	Glas,unbehandelt	102.47	531.86	284.60
2	Glas,silikonisiert	102.28	532.34	284.60
3	Glas,silikonisiert, 600° C	102.83	532.18	284.60
4	Polydimethylsiloxan (Silikonöl)	101.83	532.22	284.60
5	Glas + Silikon (kalt)	101.87	532.17	284.60

Tab. 9 Peakmaxima der Si-, O- und C-Banden

Die Art der Bindungsenergie-Referenzierung wird immer wieder kontrovers diskutiert. Swift legt in seinem kritischen Review [103] die Vor- und Nachteile der C 1s-Referenzmethode dar. Nach Aufladungskorrektur wurde die Lage des jeweiligen Peakmaximums bestimmt (Tab. 5).

Dargestellt sind die Mittelwerte aus 4 Bestimmungen bei allen Glasproben (bei PDMS 2, bei Mischprobe 3). Die korrigierten Spektren können jetzt miteinander verglichen werden.

Abb. 23 zeigt das Si 2p-Spektrum der silikonisierten neben der unbehandelten und der bei 600° C getemperten Probe, sowie als Vergleich das Spektrum von Polydimethylsiloxan alleine und in dünner Schicht auf Glas gespreitet (Probe 5). Bei der silikonisierten Glasprobe ist eine deutliche Verschiebung zur niedrigen BE-Seite sichtbar. Genauso verschoben erscheint die Mischprobe. Eine Asymmetrie des hohen BE-Schenkels ist ebenfalls zu erkennen.

Im Vergleich mit dem Spektrum des Polydimethylsiloxans liegt die Si 2p-Linie der silikonisierten Glasprobe auf der BE-Skala zwischen der Linie der unbehandelten Probe und der des Silikonöls. Dadurch bestätigt sich der Mischcharakter dieser Probe.

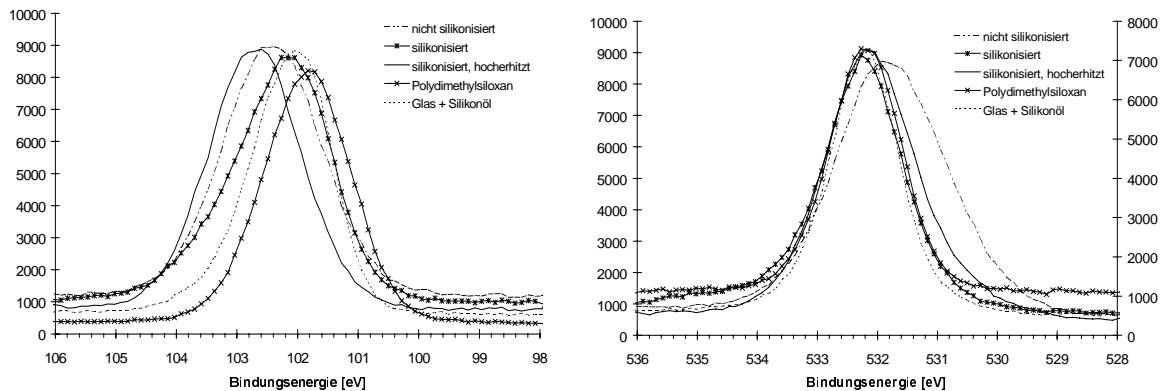


Abb. 23 Ladungskorrigierte Linien-Spektren aller Glasproben und PDMS
links: Si 2p; rechts O 1s

Durch die Einbrennsilikonisierung kommt es also zu einer chemischen Verschiebung der Siliciumlinie um -0.2 bis -0.3 eV .

Die Spektren der unbehandelten und der bei 600° C erhitzten Glasprobe unterscheiden sich vor allem in ihrer Halbwertsbreite. Der peak der erstgenannten Probe liegt bei einem etwas niedrigeren Wert.

Die O 1s-Spektren aller verschiedenen Proben typen sind ebenfalls Abb. 23 zu entnehmen. Das Spektrum des Silikonöls bezieht sich wegen seiner geringeren Intensität auf die Sekundärordinate (rechts).

Die O 1s-Signale unterliegen hinsichtlich ihres Peakmaximums keiner erkennbaren chemischen Verschiebung, nur die unbehandelte Glasprobe liegt im Maximum etwas niedriger. Auffallend ist jedoch die Symmetrie der verschiedenen Linien. Im Falle der silikonisierten Glasoberfläche und des Silikonöls ist die O 1s-Photolinie deutlich schärfer. Auch die Mischprobe liefert eine engere Linie. Das unbehandelte Glas und die hocherhitzte Probe zeigen in Richtung niedrigerer BE-Werte einen asymmetrischen Verlauf. Diese Signale weisen eine größere Halbwertsbreite (FWHM = full width at half maximum) auf.

2.5.4 Mehrkomponenten - Fitanalyse

2.5.4.1 Berechnungsgrundlagen

Die hochaufgelösten Spektren der Si-, O- und C-Region wurden einer Kurvenanpassungsrechnung zur Detektion von Atomen in unterschiedlicher chemischer Umgebung unterzogen. Dazu wurde ein Peakmodell verwendet, welches einen 80%igen Gauss und 20%igen Lorentzianischen Charakter der peak-Funktion voraussetzt. Als Indikator für die Güte des fit-Ergebnisses dient das 'chi-square' (dt.: Chi-Quadrat).

Chi-square ist ähnlich dem bei Regressionsanalysen verwendeten Korrelationskoeffizienten ein Summenparameter von Abweichungsquadraten und wird in der Literatur [104] definiert als X^2 :

$$(18) \quad X^2 = \sum_{r=1}^n w_r [y_r - f(x_r / q)]^2$$

Dabei ist y_r = Meßwert bei $x = x_r$ und $f(x_r/q)$ der zugehörige Funktionswert der peak-Hüllfunktion. Die Anzahl aller Meßpunkte im Spektrum ist n , und w_r bezeichnet den jeweiligen Gewichtungskoeffizienten.

Je näher das chi-square bei 1 errechnet wird, desto höher die Qualität des betreffenden Fits. Bei der Fitanalyse wird die Anzahl der vermuteten Komponenten in einem nichtaufgelösten peak vorgegeben und das erhaltene Ergebnis bezüglich seiner Güte bewertet. Auf diese Weise gelangt man zu einem statistisch angenäherten Ergebnis.

2.5.4.2 Analysenergebnisse

Die aus den einzelnen Spektren erhaltenen Ergebnisse wurden als Mittelwerte zusammengefaßt (Tab. 10). Die Mittelwerte entstammen vier Messungen, die Ergebnisse der Polydimethylsiloxane aus zwei Analysen. Die Mischprobe wurde 3x vermessen. Halbquantitative Betrachtungen zu einzelnen Spektren werden im Text dargestellt.

Probe	Bindungsenergie [eV]							
	Si 2p		O 1s		C 1s			
	Si 2p ₂	Si 2p ₁	O 1s ₂	O 1s ₁	C 1s ₄	C 1s ₃	C 1s ₂	C 1s ₁
Glas, unbehandelt	102.47 (0.04)		532.20 (0.09)	531.15 (0.14)	288.39 (0.27)	287.12 (0.26)	285.92 (0.18)	284.60 (0.00)
Glas, silikonisiert	103.32 (0.05)	102.19 (0.04)	532.31 (0.06)		288.22 (0.22)	287.11 (0.10)	285.61 (0.28)	284.60 (0.00)
Glas, silikonisiert 600° C getempert	102.74 (0.17)		532.18 (0.08)	531.16 (0.33)	288.39 (0.08)	287.36 (0.07)	285.88 (0.06)	284.60 (0.00)
Polydimethylsiloxan		101.81 (0.04)	532.17 (0.04)					284.60 (0.00)
Glas + Silikonöl (kalt)	102.78 (0.11)	101.97 (0.01)	532.15 (0.08)		288.65 (0.42)	287.58 (0.10)	285.83 (0.33)	284.60 (0.00)

Tab. 10 Ergebnisse der Kurvenanpassungsrechnung (Lage der angepaßten Kurvenmaxima)

Die Zahlen in Klammern geben die jeweilige Standardabweichung an. Die Diskussion der Meßwerte erfolgt in Zusammenhang mit den Spektren.

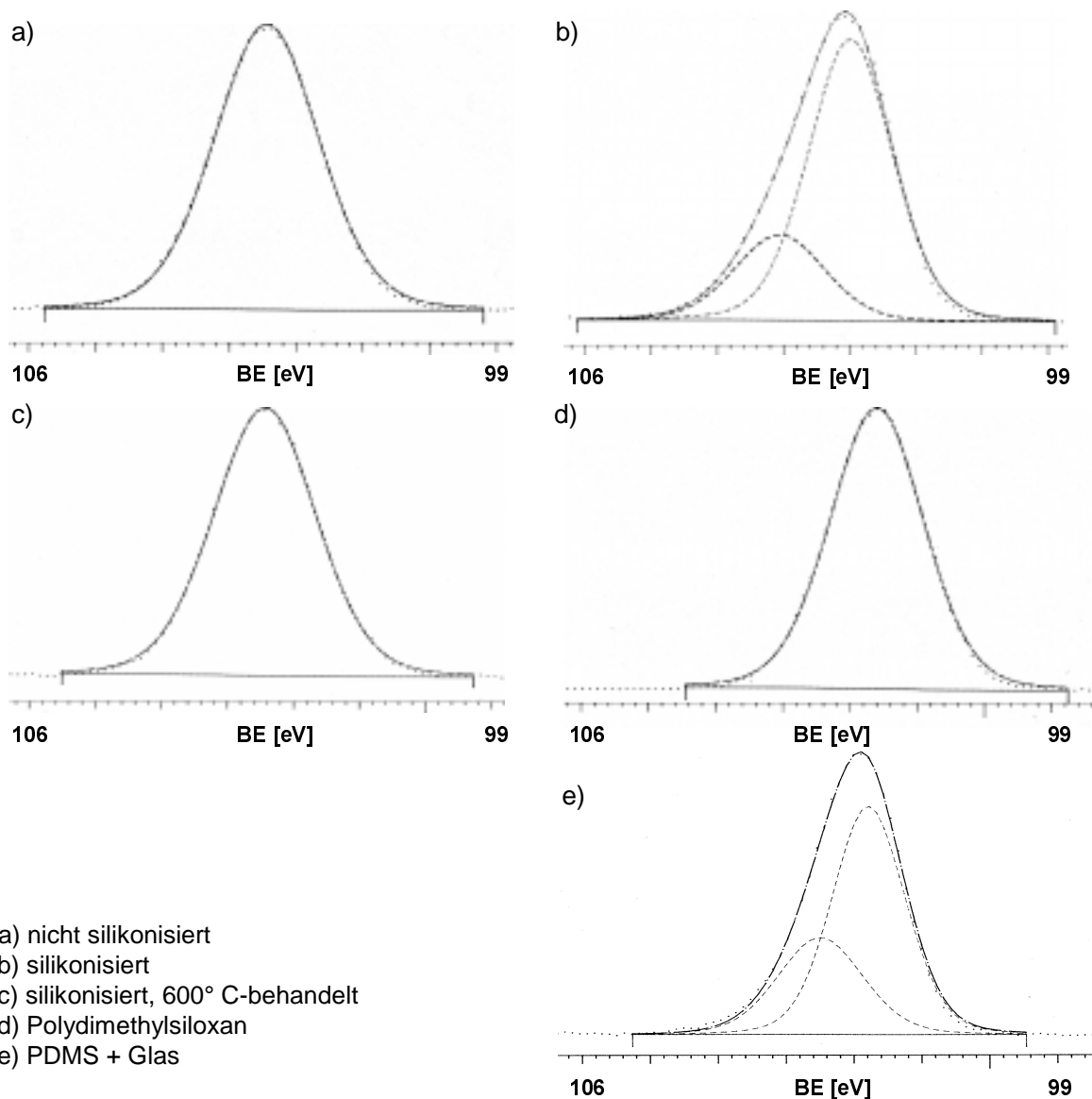
2.5.4.3 Si 2p-Spektren

Die Si 2p-Linie unterliegt einer Spin-Orbitalaufspaltung (Si 2p_{3/2} und Si 2p_{1/2}). Auf die entsprechende Darstellung wurde wegen der geringen Übersichtlichkeit verzichtet.

Die Analyse der symmetrischen Si 2p-Photolinien bei den unbehandelten Glasoberflächen (Abb. 24a) ergibt eine Komponente bei BE = 102.5 eV (FWHM: 1.8; chi-square: 1.39-2.35). In der Glasoberfläche befinden sich also nur Siliciumatome in annähernd gleichem chemischen Zustand.

Bei der Anpassungsrechnung des asymmetrischen Si 2p-Signals aus der silikonisierten Glasoberfläche (Abb. 24b) lassen sich zwei Komponenten fitten: eine Majoritätskomponente bei 102.2 eV und eine Minoritätskomponente bei 103.3 eV (chi-square: 1.53-2.27).

Die Komponenten stehen in einem ungefähren Verhältnis von 1:3. Daher kann die Existenz von Silicium in zwei unterschiedlichen chemischen Umgebungen angenommen werden.



- a) nicht silikonisiert
- b) silikonisiert
- c) silikonisiert, 600° C-behandelt
- d) Polydimethylsiloxan
- e) PDMS + Glas

Abb. 24 Mehrkomponentenanalyse der Si 2p-Linie

Die überwiegende Komponente bei 102.2 eV zeigt eine niedrigere Sauerstoffkoordination (= Si(O)₁₋₂), die Komponente bei 103.3 eV eine höhere (= Si(O)₃₋₄) an. Sie können daher einem jeweils mehr organischen bzw. mehr anorganischen Zustand zugeordnet werden. Auf Grund des gleichzeitigen Auftretens der Bestandteile kann geschlossen werden, daß durch

die Einbrennsilikonisierung eine organische, Si-haltige Schicht an der Grenzfläche des Glases adsorbiert wurde. Intensive Behandlung mit geeigneten Lösemitteln entfernt diese Schicht nicht. Die vermutete organische Lage ist entweder sehr dünn oder nicht kompakt über die Oberfläche verteilt, da Informationen aus der darunterliegenden Matrix des Glases parallel detektiert werden (Na- und Al-Linien in Abb. 21b). Deswegen entstammen die Photoelektronen der zweiten Si-Komponente bei höherer Bindungsenergie mit hoher Wahrscheinlichkeit der Glasmatrix.

Die Lage der BE-Maxima der gefitteten Kurven im Spektrum der silikonisierten Probe ist von der Lage der reinen Komponenten Glas und Silikonöl verschieden.

Die BE-Differenz der aus dem 'fit' resultierenden Kurvenmaxima gegenüber den Reinkomponenten ist ebenfalls größer. Es wird eine Differenz von 1.1 eV erhalten, welches sich außerordentlich gut reproduzieren läßt ($SD = 0.04-0.05$ eV). Im Vergleich: 0.7 eV zwischen Silikonöl und Glas bzw. 0,8 eV bei der Mischprobe. Das bedeutet, daß nicht nur zwei isolierte Komponenten nebeneinander vorliegen, sondern daß sich diese auch gegenüber ihrem Ausgangszustand verändert haben. Die Erhöhung der Bindungsenergie der organischen Komponente um ca. 0.4 eV gegenüber reinem PDMS könnte anzeigen, daß eine Bindung über Silanol- (Si-OH) funktionen an die Glasoberfläche stattgefunden hat, wie bereits früher postuliert [35].

Die Neubildung trifunktioneller (T-) Siloxaneinheiten in den PDMS-Ketten mit dreifacher Sauerstoffkoordination würde eine chemische Verschiebung zu höheren BE-Werten erklären. Die Differenzierung eines solchen Bestandteils in einer Drei-Komponenten-Fit-analyse gelingt jedoch nicht. Der Anteil einer der beiden Komponenten (D- oder T-Typ) ist möglicherweise zu gering, oder deren chemische Verschiebung reicht für eine Auflösung von SiO_2 - und SiO_3 -Zuständen nicht aus.

Die 'anorganische' Peakkomponente aus dem Glas hat sich ebenfalls zu höheren Werten verschoben (+ 0.8 eV). Dieser Wert zeigt nunmehr einen Siliciumdioxid-artigen Charakter [112]. Offensichtlich sind die Silicium-Oberflächenatome des Glases durch die Silikonisierung in merklichem Ausmaß oxidiert worden.

Als reaktive Zentren auf der Glasoberfläche kommen in erster Line die Silanolgruppen in Betracht. Nach Miller und Linton [105] müßte sich durch Silanolabreaktion bzw. -kondensation die Si-Bindungsenergie zu niedrigeren Werten verschieben. Es ist jedoch fragwürdig, ob dieser Effekt wegen der schwierigen Diskriminierung des Silanol-/Siloxananteils überhaupt an Hand der Si 2p-Linie beobachtet werden kann.

Nach der Hitzebehandlung der silikonisierten Glasoberflächen (Abb. 24c) verschwindet die zweite Komponente wieder. Der Ausgangszustand ist allerdings nicht vollständig wiederhergestellt, denn die Siliciumlinie des Glases liegt jetzt höher als zuvor. Die Analyse ergibt eine Komponente bei $BE = 102.7$ eV mit einer Halbwertsbreite von FWHM: 1.9 (chi-square: 1.55-2.52).

Das Verhalten gegenüber hohen Temperaturen stellt einen weiteren Beleg für den organischen Charakter der zweiten Si-Komponente in der silikonisierten Probe dar, da anzunehmen ist, daß während der Behandlung organische Substanzen weitestgehend verbrennen. Die erfolgte Glasoberflächen-Oxidation wird anscheinend durch die Hitzebehandlung nicht wieder gänzlich rückgängig gemacht.

Ebenfalls eine Komponente ergibt die Fitanalyse der Siliciumlinie bei Polydimethylsiloxan (FWHM: 1.35; chi-square 1.26-1.41). Das Maximum liegt bei 101.8 eV (Abb. 24d).

Einen interessanten Vergleich bietet die Glas/PDMS-Mischprobe (Abb. 24e). Der zur hohen BE-Seite unsymmetrische peak läßt sich in zwei symmetrische Komponenten zerlegen, deren Verhältnis bedingt durch die Präparation schwankt. Die berechneten Signale bei BE = 101.97 eV und BE = 102.78 eV entsprechen dem Silikonöl respektive dem Glas (FWHM: 1.28/1.40 Chi-Square: 2.1). Sie belegen, daß sich bei der Silikonisierung der Glasoberfläche tatsächlich beide Komponenten chemisch verändert haben. Die kalt präparierte Probe zeigt den Ausgangszustand beider Siliciumspezies. Die Vergrößerung ihrer Differenz sowie ihre beiderseitige Verschiebung zu hohen Werten macht den Einfluß der Einbrennbedingungen sichtbar.

2.5.4.4 O 1s-Spektren

Die Mehrkomponentenanalyse der O 1s-Photolinie fördert ebenfalls Unterschiede zwischen den einzelnen Probentypen zu Tage.

Die Analyse des asymmetrischen Signals der unbehandelten Glasoberfläche (Abb. 25a) ergibt die Anwesenheit von zwei Sauerstoffkomponenten. Eine überwiegende bei BE = 532.2 eV und eine mit kleinerem Anteil bei BE = 531.2 eV. Die Komponenten liegen in einem ungefähren Verhältnis von 3:2 vor.

Die Interpretation dieses Befundes ist schwierig. Die zunächst naheliegende Vermutung, daß es sich um die Signale des Siloxan- (Si-O-Si) und Silanol (Si-OH) Sauerstoffes handelt, wird durch die unterschiedliche Bewertung in der Literatur in Frage gestellt.

Auch wenn die Differenzierung als schwierig erachtet wird, führen manche Autoren [105] Mehrkomponentenanalysen, z. B. bei verschiedenen SiO₂-Qualitäten, durch. Dabei wird eine BE-Differenz beider Spezies von ca. 1 eV postuliert, die für die Reinsubstanzen Si(OH)₄ und SiO₂ auch experimentell nachweisbar ist [106]. Allerdings müßte nach Literaturdaten die Silanolkomponente bei höheren BE-Werten um ca. 533.2 eV liegen [105,107].

Andere Studien sehen in der Kurvensynthese keine Möglichkeit, diese beiden Zustände voneinander zu trennen (Gross et al. [108]). Daher ist diese Hypothese zweifelhaft.

Die Zuordnung der Minoritätskomponente zu oxidierten Kohlenstoffverbindungen ist hinsichtlich ihrer Ähnlichkeit zu den Siloxanen ebenfalls unwahrscheinlich.

Am plausibelsten erscheint es, die zweite Komponente bei niedrigerer BE den Bindungen der für das Glas eingesetzten Metalloxide zuzuschreiben, z.B. Al₂O₃ + NaO.

Verschiedene Daten aus der Literatur unterstützen diese Annahme. Sprenger und Anderson [109] lösten die Bestandteile des Spektrums einer Al₂O₃ – SiO₂ Keramik auf. Die Al-O-Al-Komponente lag bei 531.6 eV. Barr publizierte 1982 eine umfangreiche XPS-Studie [102] über verschiedene SiO₂-haltige Materialien wie Adsorbentien und Katalysatoren. Das O 1s-Spektrum eines gebrauchten Katalysators (metalldotierte SiO₂-Matrix) zeigt hier eine Schulter bei 531 eV, die auf entstandene Metalloxide zurückgeführt wird. Ebenso bei Merlen et al. [107]: Sie fitteten eine als Si-O-Al Komponente ausgewiesene Kurve bei BE 531.2 eV in Spektren von Silicoalumino-Mischoxiden (Zeolithe).

Die von Wagner publizierten Daten [114] von Aluminiumoxid und Al/Na-haltigen Materialien unterstützen ebenfalls diese Annahme.

Es wird daher im folgenden davon ausgegangen, daß die O 1s-Komponente bei niedrigerer BE aus Bindungen der glaseigenen Metalloxide herrührt.

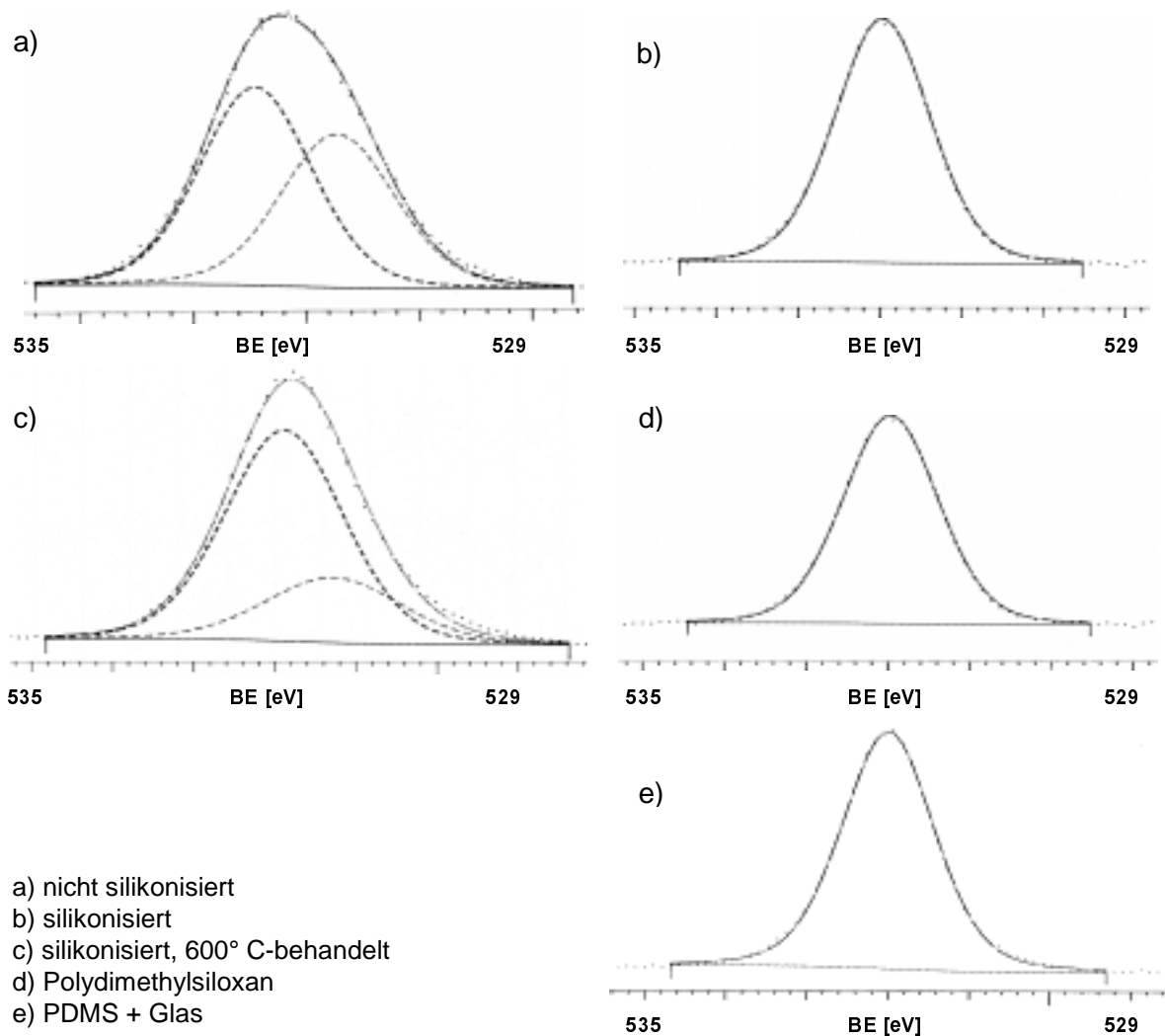


Abb. 25 Mehrkomponentenanalyse der O 1s-Linie

Bei der silikonisierten Glasoberfläche ist keine rechnerische Zerlegung in mehrere Komponenten möglich. Die Kurvenanpassung (Abb. 25b) liefert ein Singulett bei 532.3 eV (FWHM = 1.55; chi-square: 2.11-2.93).

Die O 1s-Photolinie wird bei dieser Oberfläche von der Siloxankomponente (Si-O-Si) des adsorbierten Polydimethylsiloxans dominiert. Obwohl anzunehmen ist, daß auch Information aus der Glasmatrix in der Linie enthalten ist, kann eine Differenzierung in eine organische und anorganische Komponente durch XPS nicht erfolgen, da die chemische Umgebung, im Glas ebenfalls Si-O-Si, fast identisch ist. Dies stimmt auch mit den Angaben von Wagner [114] überein. Er gibt für Natronglas und "Polydimethylsilikon" fast gleiche Werte an (Differenz: 0.05 eV).

Das BE-Maximum liegt auch sehr nahe am von verschiedenen Autoren für Polydimethylsiloxan angegebenen Wert [114,110]. Die Metalloxidkomponente ist in diesem von der organischen Schicht dominierten Spektrum nicht mehr aufzulösen, da ihr Anteil zu gering ist. Die silikonisierte, erhitzte Probe (Abb. 25c) liefert qualitativ das gleiche zwei-Komponenten-Ergebnis (chi-square 2.13-2.25) wie die unbehandelte. Das Verhältnis hat sich zugunsten der Majoritätskomponente verändert, es beträgt nach der Temperaturbehandlung ca. 4:1.

Die Fitanalyse der O 1s-Linie bei reinem PDMS (Abb. 25d) liefert erwartungsgemäß eine symmetrische Komponente (FWHM: 1.35; chi-square: 1.26-1.41). Deren Bindungsenergiemaximum von 532.2 eV stimmt wie die vorgenannten Werte mit den Literaturangaben überein.

Im hochaufgelösten Spektrum der Silikonöl/Glas-Mischprobe (Abb. 25e) ist nur eine scharfe und symmetrische Linie auszumachen (BE = 532.15; FWHM = 1.33; Chi-square = 1.95). Daraus läßt sich ableiten, daß die Sauerstoffkomponenten der eingesetzten Materialien keiner meßbaren chemischen Verschiebung unterliegen. Ebenso bewirkt die Einbrennsilikonisierung keine detektierbare Veränderung der betreffenden Sauerstoffatome von Glas und Silikonöl. Die Liniendifferenz von ca. 0.1 eV liegt im Rahmen der üblichen Meßgenauigkeit.

2.5.4.5 C 1s-Spektren

Auch in das Kohlenstoffsignal aller Proben wurden Kurven angepaßt. Die Bewertung der daraus erhaltenen Informationen ist jedoch grundsätzlich schwieriger, da Kohlenstoff einerseits eine Hauptkomponente der silikonisierten Probe und des PDMS-Vergleichs darstellt, andererseits in deutlichen Mengen als Verunreinigung auf den Silikon-freien Glasoberflächen vorhanden ist.

Bei allen Glasproben erwies sich die Zerlegung der C1s-Linie in vier Komponenten als die am besten geeignete Vorgabe. Bei der Fitanalyse wurden folgende Werte für chi-square errechnet:

unsilikonisierte Glasoberflächen	1.67-2.12
silikonisierte Glasoberfläche	1.35-1.96
silikonisierte, erhitzte Glasoberfläche	1.67-2.17
Polydimethylsiloxan	2.24-2.56
PDMS + Glas	1.72-2.43

Neben dem für Kohlenwasserstoffe typischen Hauptanteil (CH_{2-3}) bei 284.4 bzw. 284.6 eV liegen meistens noch weitere C-Spezies vor.

Bei den verschiedenen Glasoberflächen finden sich Anteile bei ca. 285.6, 287.1 und 288.2 ± 0.2 eV. Es handelt sich hierbei um ein- und mehrfach oxidierte Verbindungen, die mit steigender Oxidationsstufe zu höherer Bindungsenergie verschoben werden. Die oxidierten Komponenten können den allgemeinen Strukturen $\text{R}_3\text{C-OH}$, $\text{R}_2\text{C=O}$, und R_1COOR_2 zugeordnet werden [111].

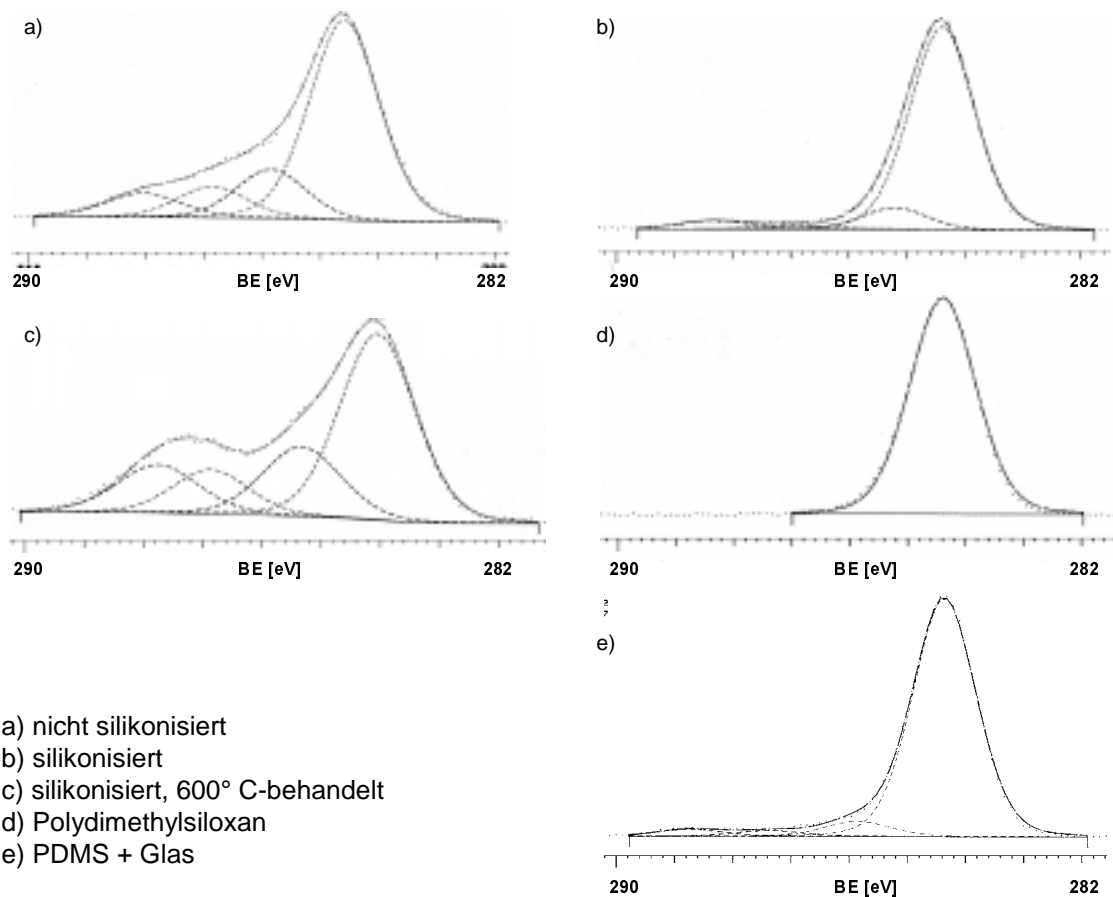


Abb. 26 Mehrkomponentenanalyse der C 1s-Linie

Bei den nicht silikonisierten Gläsern (Abb. 26a) macht der Anteil dieser Komponenten im Mittel 30% des Gesamtkohlenstoffanteils aus. Einfach oxidierte Verbindungen überwiegen. Genauere Aussagen zu Art und Herkunft der Substanzen sind nicht möglich.

Bei den silikonisierten Mustern (Abb. 26b) hat der Anteil an oxidierten Verbindungen stark abgenommen. Er beträgt nur noch ca. 12%. Dies ist ein Hinweis darauf, daß die detektierten C 1s-Photoelektronen hier aus einer überwiegend homogenen Substanz stammen. Weiterhin unterstützt der Befund die These, daß eine Silikonoberflächenschicht vorhanden ist, deren Methylgruppen maßgeblich zu diesem Signal beitragen.

Die Herkunft der oxidierten Verunreinigungen kann nicht genau erklärt werden. Unwahrscheinlich ist die Detektion von Emulgatorrückständen aus den eingesetzten Silikonölemulsionen und scheint angesichts des Vergleichs mit größeren C-Mengen auf unsilikonisierten Proben nicht logisch. Die Emulgatoren enthalten zwar alle der genannten C-Species, werden aber durch die Hitzebehandlung zerstört (siehe NMR-Analysen: 15.6). Das Einschleppen durch die Probenvorbereitung ist der wahrscheinlichste Grund (Lösungsmittel/Stopfen).

Bei den silikonisierten und erhitzten Proben (Abb. 26c) hat sich der Anteil oxidiert C-Verbindungen wieder deutlich erhöht. Dennoch liegt der Gesamtanteil bei einem Wert unter des Ausgangswertes (nicht silikonisiert). Die Vierkomponentenanalyse belegt, daß der Anteil der oxidierten Verbindungen am Gesamtkohlenstoff dagegen zugenommen hat. Er liegt im Mittel bei ca. 40%.

Das bedeutet, daß durch die Hitzebehandlung insgesamt die Kohlenstoffmenge auf der Oberfläche reduziert wurde. Verbrennungs- und Verflüchtigungsprozesse sind dafür verantwortlich. Durch das Erhitzen in sauerstoffhaltiger Atmosphäre wurden die auf dem Glas adsorbierte Silikonschicht verbrannt und oxidativ C-haltige, aber Si-freie Rückstände (SiO_2 war nicht nachweisbar) gebildet.

Die unbekannten Prozesse während dieser Phase führen auch dazu, daß die Lage der einzelnen oxidierten Komponenten stärker schwankt.

In das zu Vergleichszwecken mitanalysierte PDMS-Spektrum (Abb. 26d) läßt sich erwartungsgemäß eine Komponente einpassen (FWHM: 1.3; chi-square: 2.24-2.56).

Auch im Spektrum der Mischprobe sind oxidierte C-Spezies zu erkennen. Neben dem dominanten CH_x -Signal enthalten sie die Information aus der unter dem Silikonöl liegenden Glasoberfläche, die der unbehandelten Probe (Abb. 26e) entspricht.

2.5.5 Analyse des Valenzbandes

Arbeitet man mit der hochauflösenden Technik im Bereich zwischen 0 und 30 eV, erhält man das Spektrum der Valenzbandelektronen. Eine Auflösung in scharfe Linien ist wegen ihrer geringen Energie hier nicht mehr möglich, jedoch läßt sich ein für die Substanz typisches, fingerprintartiges Spektrum aufnehmen.

Aus der Analyse des Valenzbandes gewinnt man weitere Informationen durch die vergleichende Betrachtung der fünf Proben.

Erst kürzlich untersuchten Ferenczy et al. [96] die Struktur des Valenzbandes von verschiedenen Polysiloxanen, u.a. auch Polydimethylsiloxan. Ihre Studie hatte allerdings zum Ziel, die elektronische Feinstruktur der Siloxane und den Charakter ihrer Bindungen aufzuklären. Sie erzielten gute Übereinstimmung mit errechneten Modellen.

In Abb. 27 sind die Valenzbandspektren aller verwendeten Proben typen im Vergleich zu sehen.

Besonders auffällig sind die zwei relativ symmetrischen Banden bei ca. 26 und 19 eV im Spektrum von PDMS. Sie werden streng genommen noch nicht zum Valenzband gerechnet. Ferenczy et al. bezeichnen sie als innere Valenzelektronen, namentlich dem O 2s- und dem C 2s-Orbital zugeordnet. Bei genauerem Hinsehen lassen sich diese Banden auch in den Übersichtsspektren am äußersten rechten Bildrand ausmachen. Dort wird die O 2s-Linie von der Spektrometersoftware auch entsprechend identifiziert.

Bei niedrigeren Bindungsenergien zeichnen sich im Spektrum von PDMS (Abb. 27d) weitere charakteristische Strukturen ab: eine schwächere, breitere Bande bei ca. 13 eV und ein sehr breiter peak mit einem Maximum bei ca. 8 eV. Nach Ferenczy [96] handelt es sich dabei um Elektronen aus der Si-O Bindung sowie um einsame Elektronen des Sauerstoffs. Die Valenzbandstruktur beider verwendeten Silikonöle ist auch deckungsgleich mit Spektren anderer Literaturangaben [110].

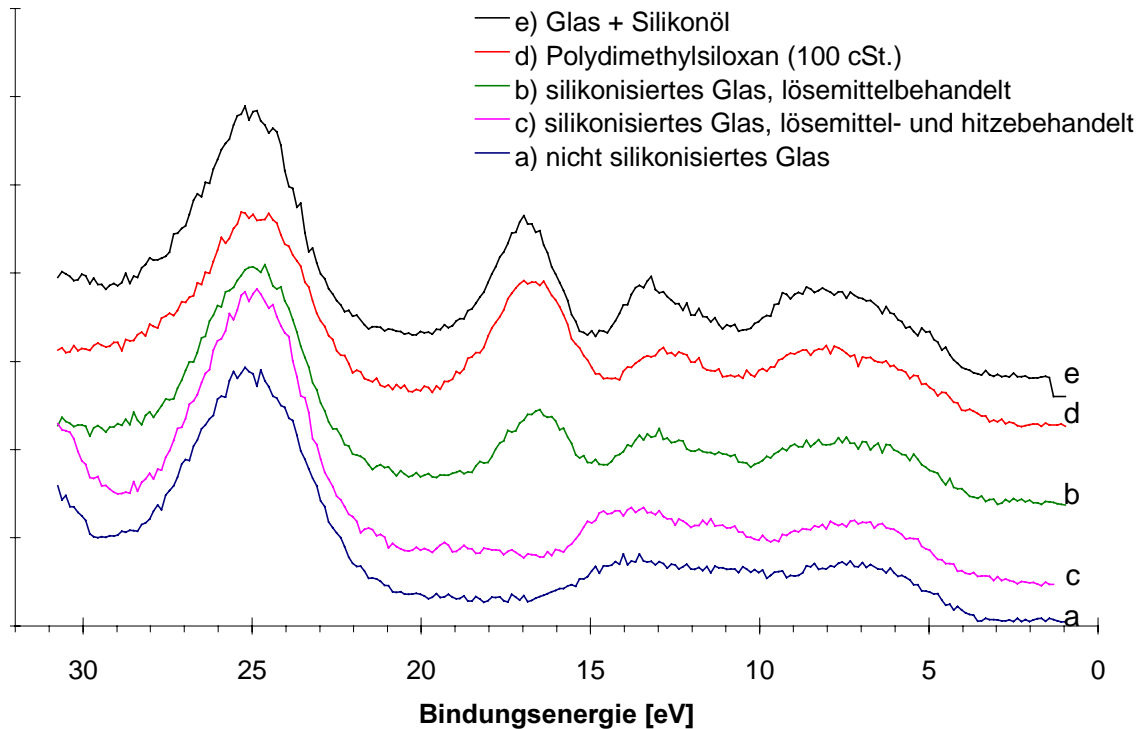


Abb. 27 Valenzbandspektren von Glasproben und PDMS

Die unbehandelte Glasprobe (Abb. 27a) unterscheidet sich davon wesentlich. Die O 2s-Linie ist ebenso ausgeprägt wie im Spektrum von PDMS, jedoch fällt sofort das Fehlen der C 2s-Struktur bei BE = 19 eV ins Auge. Die deutliche Bande bei ca. 13 eV ist hier nicht sichtbar. Statt dessen wird eine kaum aufgelöste, sehr breite Bande zwischen 10 und 17 eV ausgebildet.

Besonders interessant ist das von der silikonisierten Probe (Abb. 27b) aufgenommene Spektrum. Es gleicht in fast allen seinen Eigenschaften dem Vergleichsspektrum von PDMS. Die Banden bei 17 eV (C 2s) und bei 13 eV (Si-O) heben sich deutlich ab. Die Intensität der C 2s-Struktur ist insgesamt schwächer als bei reinem Polydimethylsiloxan. Aus diesen Charakteristika läßt sich klar ersehen, daß auf der Oberfläche des Glases eine dünne Schicht des Methylpolysiloxans adsorbiert wurde, da alle typischen Merkmale des zum Vergleich aufgenommenen PDMS-Spektrums ebenfalls vorhanden sind. Die Übersichtsspektren und die hochaufgelösten Scans der Si-, O- und C-Region zeigten Eigenschaften von Mischspektren aus Glas und organischer Siloxanverbindung. In den Valenzbandspektren wird dies bestätigt: Die Struktur im Bereich zwischen 10 und 12 eV ist gegenüber PDMS deformiert und ähnelt eher dem entsprechenden Bereich im Glasspektrum. Weiterhin ist das starke C 2s-Signal von geringerer relativer Intensität.

Die hohe Analogie der Spektren von PDMS und silikonisierter Glasprobe lassen den Schluß zu, daß während der Einbrennsilikonisierung bei (320° C ; 15 min in Heißluft) an der Oberfläche organisches Polymethylsiloxan adsorbiert wurde.

Hinweise auf neu entstandene Bindungen zwischen Glasoberfläche und PDMS liefern die Valenzbandspektren allerdings nicht.

Die bei der beschichteten Probe (Abb. 27b) deutlich erkennbaren PDMS-typischen Strukturen bei 13 und 17 eV sind nach thermischer Behandlung der Gläser nicht mehr zu erkennen (Abb. 27c). Das Spektrum gleicht wieder dem unbehandelten Glas. Zwischen 4 und 17 eV besteht das Spektrum aus zwei sehr breiten Banden ohne detaillierte Feinstruktur. Wie bei den anderen Spektren auch ist hieraus zu folgern, daß die organische Beschichtung durch das Tempern bei 600° C entfernt wurde.

Auch von der Mischprobe "Glas+Silikon" wurden Spektren im Valenzbandbereich aufgenommen (Abb. 27e). Diese zeigen alle typischen Strukturen des Polydimethylsiloxanspektrums. Eigene Besonderheiten des Glasspektrums lassen sich daraus nicht ableiten.

2.6 ZUSAMMENFASSUNG

- ➡ Von drei verschiedenen Glasoberflächen und Polydimethylsiloxan wurden ESCA-Spektren aufgenommen. **Übersichtsspektren** im Bereich zwischen 0 und 1100 eV lieferten die qualitative und im Rahmen der Präzision von ESCA auch quantitative elementare Zusammensetzung der jeweiligen Proben. Daraus wurde abgeleitet, daß sich die Glasoberfläche nach Einbrennsilikonisierung stark verändert hat. Sie enthält vor allem die Elemente des Polymers sowie einige schwache Linien von Metallen, die dem Glas zugeordnet werden können. Damit liefert die silikonisierte Probe ein Mischspektrum. Die Hitzebehandlung stellt den Ausgangszustand wieder her.
- ➡ **Hochaufgelöste Spektren** wurden in vier Regionen aufgezeichnet, die den Bereich der Si 2p-, O 1s- und C 1s-Photolinie sowie des Valenzbandes abdeckten. Nach Aufladungskorrektur und Kurvensynthese durch Anpassungsrechnung konnten wichtige Informationen gewonnen werden:
 - In der **Si 2p-Linie** der silikonisierten Probe steckt die entscheidende Aussage, daß in dieser Probenoberfläche Siliciumatome in zwei unterschiedlichen chemischen Zuständen vorhanden sind. Es konnte daraus geschlossen werden, daß diese einerseits dem Glas und andererseits einem organischen, niedriger oxidierten Anteil entstammen. Wie der Vergleich mit einer kalt präparierten Mischprobe aus Silikonmonolage und Glas sowie den Spektren der isolierten Ausgangsstoffe zeigt, hat sich die Lage beider Signale gegenüber der jeweiligen Ausgangskomponente Glas und Silikonöl verschoben. Es hat sich auch deren Lage zueinander verändert. Die beiderseitige Veränderung in der chemischen Umgebung der Si-Atome deutet stark auf eine entstandene chemische Bindung zwischen Glas und Silikon hin.
 - Auch in der **O 1s-Photolinie** stecken weitere Informationen. Die Glasproben ohne Beschichtung (unbehandelt; erhitzt) enthalten zwei differenzierbare Sauerstoffkomponenten, die einerseits den Silicium-, andererseits den übrigen in nachweisbaren Mengen vorhandenen Metalloxiden zuzuordnen sind. In der silikonisierten Oberfläche ließ sich nur eine Komponente nachweisen, da das schlecht aufgelöste Signal der Metalloxide auf Grund der Prävalenz des Silikonsignals nicht mehr detektiert wird. Das Verschwinden des Metalloxidsignals zeigt damit indirekt die Auflage einer zusätzlichen Ober-

flächenschicht an. Die O 1s-Hauptkomponente des Glases und das aus der organischen Substanz stammende Sauerstoffsignal sind durch Kurvenanpassung nicht zu trennen. Die Mischprobe liefert genau das gleiche Ergebnis. Bei den angenommenen neu geknüpften Si-O-Si-Bindungen ist dies auch nicht zu erwarten, da diese O-Komponente die gesamte Probe (Glas und Silikon) dominiert und Si-OH Zustände schlecht aufzulösen sind. Weitere Informationen über chemische Veränderungen oder neue Bindungszustände sind den O 1s-Spektren nicht zu entnehmen.

- Es ist schwierig, aus den **C1s-Spektren** Aussagen abzuleiten. Dennoch bestätigen sie die Annahme der Existenz eines PDMS-Filmes auf der silikonisierten Probe. Die Dominanz der organischen Beschichtung wird im C 1s-Spektrum durch die nur noch in Spuren nachweisbaren Anteile oxidierter C-Verbindungen dokumentiert.

➡ Zusätzlich geben die **Valenzbandspektren** Auskunft. Es wird klar bewiesen, daß die beschichtete Probe einen von inneren Valenzelektronen (C 2s) herrührenden Bestandteil besitzt, der zum Valenzband beiträgt. Diese Struktur ist auch wesentlicher Bestandteil des PDMS-Spektrums. Im Vergleich wird erkennbar, daß der aufliegende Oberflächenfilm eine Valenzelektronenstruktur hat, die alle Charakteristika des Polydimethylsiloxans besitzt. Daraus wird geschlossen, daß die adsorbierte Schicht ein organisches Polymer mit vorwiegenden PDMS-Eigenschaften ist. Unterschiede zwischen kalter Mischprobe und einbrennsilikonisierter Glasprobe läßt das Valenzband nicht erkennen.

➡ Die Analysen wurden an mit zwei unterschiedlichen Verfahren silikonisierten Glasbehältnissen durchgeführt. Es ergaben sich keine Hinweise dafür, daß Unterschiede bestehen. Alle Proben (2x2) wurden daher gemeinsam ausgewertet. Die Viskosität, bzw. das mittlere Molekulargewicht des eingesetzten Silikonöls hat offensichtlich keinen Einfluß auf das Bindungsverhalten an der Glasoberfläche.

3 KOMBINIERTE XPS/AES VON SILIKONISIERTEN GLASOBERFLÄCHEN: CHARAKTERISIERUNG DES CHEMISCHEN BINDUNGSZUSTANDES DER OBERFLÄCHENATOME

3.1 MESSPRINZIP

Wie in 2.2 beschrieben, ist die Bildung von Photo- und Augerelektronen ein Vorgang, der teilweise parallel abläuft (Abb. 20). Nach Bestrahlung der Probenoberfläche mit hochenergetischer Röntgenstrahlung kommt es zur Ionisierung in verschiedenen Elektronenschalen. Zur Anregung des Augerprozesses muß dabei häufig mit höherenergetischen Röntgenstrahlen gearbeitet werden, als die durch monochromatische Mg-K α bzw. Al-K α -Quellen erreichbaren Anregungsenergien liefern.

Bei einigen Elementen genügt zur Ionisierung der kernnahen K-Schalen die Anregung mit monochromatischem Röntgenlicht. So sind zum Beispiel in den mit einer Al-K α -Lampe erhaltenen XPS-Spektren die K_L-Übergänge des Sauerstoffs bzw. Natriums bei den Glasproben zu sehen.

Für die Anregung der intensiven K_{LL}-Augerübergänge des Siliciums reicht die Anregungsenergie der monochromatischen Strahlung nicht aus. Jedoch erreicht man beim Arbeiten mit nichtmonochromatischem Al- oder Mg-K α -Röntgenlicht den nötigen Energielevel zur Ionisierung der entsprechenden K-Schale. Die Energie wird dabei durch den im nichtmonochromatisierten Röntgenlicht enthaltenen Anteil höher energetischer Bremsstrahlung geliefert. Im Gegensatz dazu arbeitet man bei der reinen Augerelektronenspektroskopie mit einer Elektronenanregungsquelle (hierbei werden nur Augerelektronen beobachtet).

Durch diese Vorgehensweise wird es möglich, Photo- und Augerelektronen derselben in der Probe enthaltenen Elemente parallel zu beobachten und aus dem Betrag ihrer Bindungs- und kinetischen Energie den Augerparameter zu berechnen. (Berechnungsgrundlagen: siehe 2.2.1)

Die Augerlinien enthalten dabei grundsätzlich die gleiche Information über den Bindungszustand des betreffenden Atoms wie die Photolinien. Die chemische Verschiebung gibt Aufschluß über die Art der Bindung. Überlappende Signale des gleichen Atoms in verschiedenen Bindungszuständen können daher auch durch Kurvensynthese (curve fitting) aufgelöst werden. Die Stärke der chemischen Verschiebung differiert bei den Augerlinien jedoch häufig von der in den Photolinien.

3.1.1 Literatur

Die kombinierte Photoelektronen- und Augeranalyse kann eine Feindifferenzierung von Zuständen chemisch sehr ähnlicher Si-Atome ermöglichen. Die Einführung des „chemical state“ Konzepts durch Wagner [73] brachte einen erheblichen Fortschritt für die ESCA-Analytik.

Berechnung und graphische Darstellung des modifizierten Augerparameters (α') in „chemical state plots“ erlauben es ohne wesentlich größeren Aufwand, sehr ähnliche Verbindungen

voneinander zu trennen. Eine Analyse der Probe mit nichtmonochromatischem Röntgenlicht liefert dabei im Falle von Si-haltigen Proben gleichzeitig alle erforderlichen Meßdaten.

Von Wagner wurden auch große Mengen an Literaturwerten für verschiedene Elemente erarbeitet [112,113].

Insbesondere für viele anorganische und organische Silicium-Sauerstoffverbindungen liegen Literaturwerte vor, die als Vergleich herangezogen werden können [114].

Bertoti, Toth et al. [71] wendeten das "chemical state" Konzept auf verschiedene Si-O- und Al-O-Verbindungen an. Dabei konnte die Nützlichkeit der Wagnerschen plots zur Feindifferenzierung sehr ähnlicher Komponenten mit ESCA erneut gezeigt werden.

Die Anwendbarkeit wurde auf Si-haltige Copolymere erweitert.

3.1.2 Analysenziele

Durch die nachfolgend beschriebenen Analysen sollten

- die durch XPS erhaltenen Ergebnisse verifiziert werden,
- der chemische Zustand von Glas und Silikonbeschichtung näher untersucht werden,
- Aussagen über Glas-Silikon-Bindungen erhalten werden und
- eine Abschätzung der Schichtdicke über winkelabhängige Modelluntersuchungen gemacht werden.

3.2 MATERIAL UND METHODIK

3.2.1 Untersuchungsgut

Glasproben für kombinierte XPS/AES: silikonisierte und unbeschichtete Stücke aus 20 ml Injektionsvials (Beschreibung siehe: 2.4.1)

Silikonisierte Glasproben für winkelaufgelöste XPS-Messungen: Borosilicatglasscheiben (Schott DURAN®, Typ: Borofloat®)

3.2.1.1 Silikonpolymere

- 1.) Silikonöl Baysilone M-100 (Viskosität: 100 cSt.) = Polydimethylsiloxan
- 2.) $= (\text{CH}_3)_3\text{SiO}-[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n\text{Si}(\text{CH}_3)_3$
- 3.) Silikonharz Fa. ABCR-Gelest = Polymethylsilsesquioxan $[\text{CH}_3\text{SiO}_{1/2}]_n$

3.2.1.2 Probenvorbereitung

Abweichend von 2.4.3 wurden die Glasproben zunächst auf passende Analysengröße geschnitten und dann für 3h mit Toluol am Rückfluß erhitzt. Nach Abfiltrieren und mehrfachem Spülen mit Toluol wurden die Proben anschließend bei Raumtemperatur getrocknet.

Die Präparation der Vergleichsproben aus Silikonharz und -öl erfolgte wie unter 2.4.3 beschrieben.

Borofloat® Flachgläser: Zur Präparation wurden Proben der Größe 1x1 cm ausgeschnitten. Die Muster wurden durch 5 minütiges Tauchen in 2,5 % Baysilone Ölemulsion-H silikonisiert und anschließend nach Abtropfen überschüssiger Emulsion im Muffelofen bei 330° C für 20 min eingebrannt. Bei den so erhaltenen Objekten wurde dann identisch zu den Proben aus Injektionsvials überschüssiges Silikon durch Behandeln am Rückfluß entfernt.

3.2.2 Methodik

Die Messungen erfolgten mit einem Photoelektronenspektrometer des Typs ESCALAB 200x der Fa. Surface Science Instruments / VG Scientific, East Grinstead, UK.

Die Registrierung der Photoelektronen erfolgt dabei durch einen hemispherischen Analysator pass energy: 10 eV im FAT-Modus (= fixed analyser transmission) für Linien-scans bzw. ein konstantes Abbremsverhältnis (FRR = fixed retarding ratio) von 10 für Übersichtsspektren und quantitative Analyse.

Der Durchmesser des analysierten Bereiches entspricht dabei 3 mm.

Die Glasproben wurden mit doppelseitigem Klebeband auf dem Probenhalter fixiert. Die Messung erfolgte in der Mitte der Probe.

Die Kalibrierung des Gerätes einschließlich der Überprüfung der Linearität der Energieskala erfolgte gemäß Normenentwurf 2 der ISO/TC201/SC 7 N23 vom 14.06.1998.

Die spektrale Auflösung betrug dabei FWHM = 1.0/1.1 eV (Mg/Al) für Au 4f_{7/2} bzw. FWHM = 1.1 (Al) eV für Ag 3d_{5/2}.

Die Anregung erfolgte durch nichtmonochromatische Mg-K α und Al-K α -Röntgenstrahlung (E = 1253.6 eV bzw. 1486.6 eV).

Die Röhre wurde bei einer Leistung von 300 W mit einer Beschleunigungsspannung von 15 kV betrieben.

Die Kompensation statischer Aufladung der nichtleitenden Proben während der Messung ist in der angegebenen Meßanordnung nicht erforderlich. Durch die nichtmonochromatische Strahlung werden im Eintrittsfenster der Röntgenröhre sowie im Inneren des Spektrometers ausreichend niederenergetische Elektronen erzeugt und auf Grund der negativen Probenaufladung auf die zu messende Oberfläche geleitet.

Die Spektrenaufnahme fand im Hochvakuum von 10⁻⁸ mbar (Vergleichsproben) bzw. 10⁻⁹ mbar (Glasproben) statt.

Die Spektrenregistrierung erfolgte bei den Übersichtsspektren zwischen 0 und 1200 eV mit einem Datenintervall von 0.5 eV. Die hochaufgelösten Spektren wurden in fünf Regionen mit einem Datenintervall von 0.1 eV aufgezeichnet (für unkorrigierte Bindungsenergien).

Region 1	BE: 85-120 eV	(Si 2p)
Region 2	BE: 145-175 eV	(Si 2s)
Region 3	BE: 280-310 eV	(C 1s)
Region 4	BE: 555 - 525 eV	(O 1s)
Region 5	KE: 1585 – 1620 eV	(Si K _{LL})

Die Spektrenverarbeitung erfolgte mittels der Software: Scienta ESCA 300, Version 1.66. Die Kurvenanpassungsrechnungen wurden mittels Voigtfunktionen mit variablen Gauss/Lorenzanteilen durchgeführt.

Die Aufladungsreferenzierung erfolgte bei allen Spektren in bezug auf das C 1s-Signal für Kohlenwasserstoffe CH_x bei 284.6 eV.

Die Bestimmung der Stoffmengengehalte erfolgte nach dem Modell der homogenen Verteilung innerhalb des analysierten Volumens (\varnothing 3 mm, Analysentiefe ca. 10 nm). Für die Korrektur der Spektren wurden die theoretische Transmissionsfunktion von $T \sim E^{-1}$ für den CRR-Analysatormodus und die in der Spektrometersoftware vorhandenen Wagnerschen Empfindlichkeitsfaktoren für Aluminiumanoden verwendet.

3.3 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

3.3.1 Übersichtsspektren und Quantifizierung

Von allen vier Probenotypen wurden Übersichtsspektren zur Elementidentifizierung und -quantifizierung gemessen. Das Ergebnis zeigt Abb. 28.

Bei den Spektren ist zu beachten, daß die beiden Glasoberflächen mit Mg-K α -Anregung, die Vergleiche jedoch mit Al-K α -Strahlung vermessen wurden. Das führt dazu, daß angeregte Auger-Übergänge bei scheinbar unterschiedlichen Bindungsenergien im Spektrum auftauchen. Ihre kinetische Energie ist jedoch gleich. So ist in den oberen beiden Spektren die K_{LL}-Serie des Kohlenstoffs nicht zu sehen; dieser liegt unter Al-Anregung bei 1226 eV und damit außerhalb des aufgezeichneten Spektrums.

Die K_{LL}-Gruppe des Sauerstoffes verschiebt sich von 976 eV bei Al- auf 743 eV bei Mg-Röntgenlicht.

Die Linien der in allen Proben vorkommenden Elemente Si, O und C sind am oberen Bildrand hervorgehoben. Alle anderen wichtigen Linien sind in den einzelnen Spektren gekennzeichnet. Auffallend sind die verschiedenen Photolinien von Gold im Spektrum von Silikonöl (PDMS). Diese werden von dem Gold-besputterten Si-Wafer hervorgerufen, der als Silikonölträger diente. Bei der Präparation kam es zu keiner ausreichend homogenen Schichtverteilung.

Die Spektren c) und d) reproduzieren das Ergebnis aus der SS-XPS-Studie: Während auf der unbeschichteten Probe neben Si, O und C noch einige Metalle identifiziert werden, sind diese Linien im Spektrum der silikonisierten Probe nur schwach zu sehen. Gegenüber den monochromatischen SS-XPS Messungen kommen noch die K_{L1}- und K_{L2}-Augerlinien des Natriums rechts und links des C 1s-Signals hinzu. An ihnen sieht man deutlich die Intensitätsabnahme nach der Glasbeschichtung.

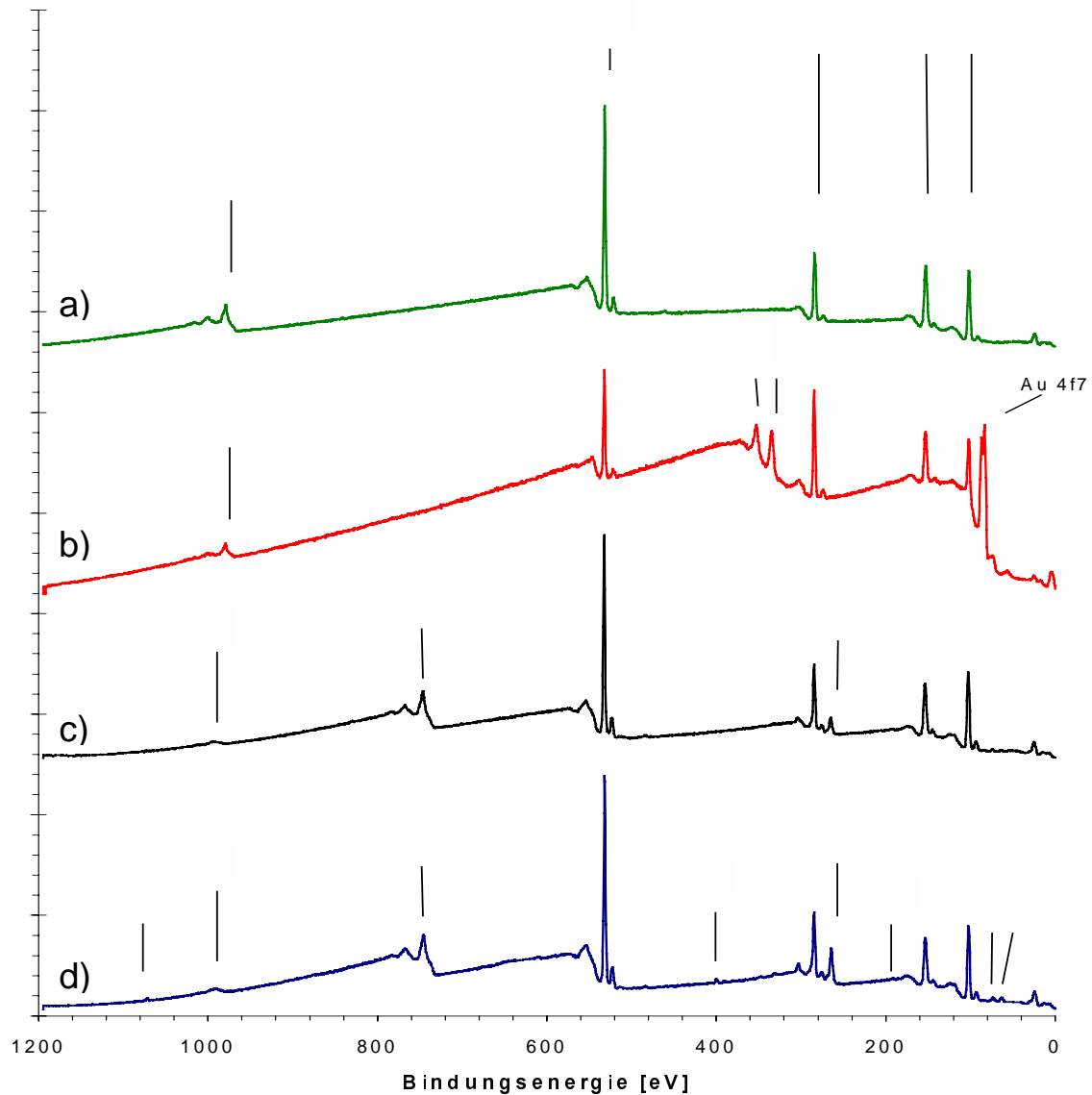


Abb. 28 ESCA-Übersichtsspektren von Glas- und Vergleichsproben bei nichtmonochromatischer Röntgenanregung
a) PMSSO b) PDMS c) Glas, silikonisiert d) Glas, nicht silikonisiert

Die Identifizierung und Quantifizierung der Oberflächenzusammensetzung ergibt die nachfolgenden Werte. Die Maßeinheit der Stoffmengenanteile ist Atom-%.

Probe	O	Si	C	Na	B	N	Al
Glas, unbehandelt	48.8	17.7	26.5	2.6	1.1	1.6	1.1
Glas, silikonisiert	50.9	21.5	24.1	1.9	0.6		1.1
PDMS	27.4	21.3	51.3				
PMSSO	48.0	23.3	28.8				

Tab. 11 Stoffmengenanteile aus Übersichtsspektren [At%]

Bei der Quantifizierung wurden die Werte des Silikonöls unter Nichtbeachtung des Goldanteils, der die Ergebnisse verfälscht, korrigiert. Stickstoff in der unbehandelten Probe ist als Verunreinigung anzusehen.

Die Stoffmengengehalte der beiden Vergleichsproben PDMS und PMSSO bewegen sich im Rahmen der theoretischen Werte (in Klammern).

So ist für PDMS das Verhältnis O : Si : C 1.1 : 0.85 : 2.05 (1 : 1 : 2)
und für PMSSO O : Si : C 1.7 : 0.82 : 0.98 (1.5 : 1 : 1)

Auf der unsilikonisierten Probe sind bereits erhebliche Mengen an Kohlenstoff auf der Oberfläche vorhanden. Gegenüber den small-spot XPS-Messungen ist der Anteil an Kohlenstoff bei den silikonisierten Proben nicht gestiegen, sondern eher gefallen. Die Verhältnisse bei den silikonisierten Proben waren aber insgesamt schlechter reproduzierbar.

Ebenfalls wurden die relativen Atomzahlverhältnisse der drei wichtigsten Elemente Si, C und O bestimmt.

Probe	C/Si	O/Si	C/O
Glas, unbehandelt	1.50 (7.09)	2.75 (1.80)	0.54 (9.01)
Glas, silikonisiert	1.17 (39.45)	2.41 (20.20)	0.47 (20.36)
PDMS	2.42 (10.52)	1.29 (3.29)	1.88 (6.98)
PMSSO	1.24 (0.00)	2.06 (0.34)	0.60 (0.14)

Tab. 12 relative Anteile von Si, O und C untereinander [At%]

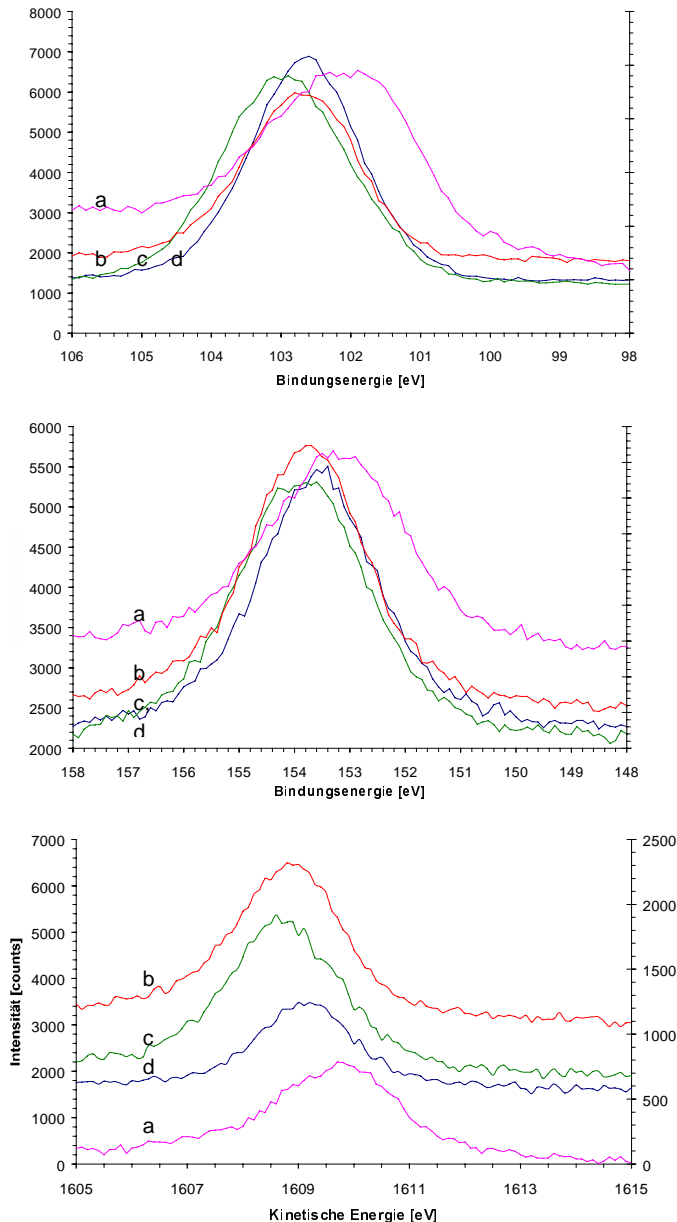
Die Zahlen in Klammern geben die relative Standardabweichung an. Diese Werte zeigen, daß besonders bei der silikonisierten Probe die Verhältnisse starken Schwankungen unterworfen waren. Die nähere Diskussion der Oberflächenatomzahlen und deren Verhältnisse wird unter 2.5.1 und 2.5.2 durchgeführt und graphisch dargestellt.

3.3.2 Hochaufgelöste Spektren der Si 2p-, Si 2s-, Si K_{LL}-, O 1s-, O K_{LL}- und C 1s-Linien

Analog den small-spot Messungen wurden die Lagen der BE Maxima in den hochaufgelösten Spektren vor der Kurvensynthese untereinander verglichen.

Probentyp	BE (Photolinien) und KE (Augerlinien) in [eV]					
	C 1s	O 1s	Si 2p	Si 2s	Si K _{LL}	O K _{LL}
Glas, unbehandelt	284.60	532.10	102.65	153.70	1609.20	508.15
Glas, silikonisiert	284.60	532.65	103.15	153.95	1608.55	507.25
PDMS	284.60	532.50	102.35	153.50	1609.68	507.75
PMSSO	284.60	532.45	102.78	153.85	1608.75	507.50

Tab. 13 Peakmaxima der Si-, O-, C-Photo- und Augerlinien



Die Werte sind aus jeweils 2 Proben gemittelt. Bei den Glasproben ist ein Anstieg der Bindungsenergie nach der Silikonisierung zu bemerken, der an der Si 2p-Linie stärker zu Tage tritt als bei der Si 2s-Linie. Die Werte für die Vergleichsproben PDMS und PMSSO decken sich mit den von Wagner [114] angegebenen Werten für die betreffenden Substanzen ("polydimethylsilicone, methylsilicone resin").

Abb. 29 Silicium-Photo- und -Augerlinien von Glas- und Vergleichsproben
oben: Si 2p; Mitte: Si 2s unten: Si K_{LL}

a — Silikonöl (PDMS)
b — Silikonharz (PMSSO)
c — silikonisiertes Glas;
d — unbehandeltes Glas;

Die Sauerstofflinie verschiebt sich ausgehend vom Glaswert leicht auf etwa 0.5 eV höhere Werte, die mehr den organischen Siliciumverbindungen entsprechen. Die kinetischen Energien von Si K_{LL} zeigen für das Silikonharz und die silikonisierte Glasprobe ähnliche Werte. Letztere nimmt den niedrigsten Wert entsprechend der höchsten Bindungsenergie an. Ähnlich bei der K_{LL}-

Linie. Die beschichtete Glasprobe hat den niedrigsten Wert, der dem Silikonharz am nächsten kommt.

Die Gegenüberstellung aller bei monochromatischer Röntgeneinstrahlung entstehenden Si-Linien zeigt, daß in jeder prinzipiell die gleiche Information enthalten ist, jedoch unterschiedlich stark ausgeprägt.

Die Berechnung des Augerparameters aus Bindungsenergie von Si 2p und kinetischer Energie von Si K_{LL} ermöglicht es, die Information aus Auger- und Photolinie, in denen die chemische Verschiebung unterschiedlich stark erfolgt, zu kombinieren. Die einzelnen Linien haben sich insgesamt nur gering gegeneinander verschoben. Am deutlichsten ist der Verschiebung des jeweiligen Si-Signals bei der silikonisierten Glasprobe zu höheren BE- bzw. niedrigeren KE-Werten zu sehen. Diese decken sich anschließend am meisten mit dem Spektrum des Silikonharzes. Dieses Ergebnis unterscheidet sich auch von den Proben im ersten Teil dieses Kapitels, bei denen der Verschiebung mehr zu niedrigeren Bindungsenergien stattfand.

Das Silikonölspektrum befindet sich jeweils am rechten Rand.

Die vorhandenen Asymmetrien sind auf Grund der verrauschten Daten kaum zu erkennen (vergleiche dazu SS-XPS-Daten unter 0).

Die O 1s Spektren ergeben folgendes Bild:

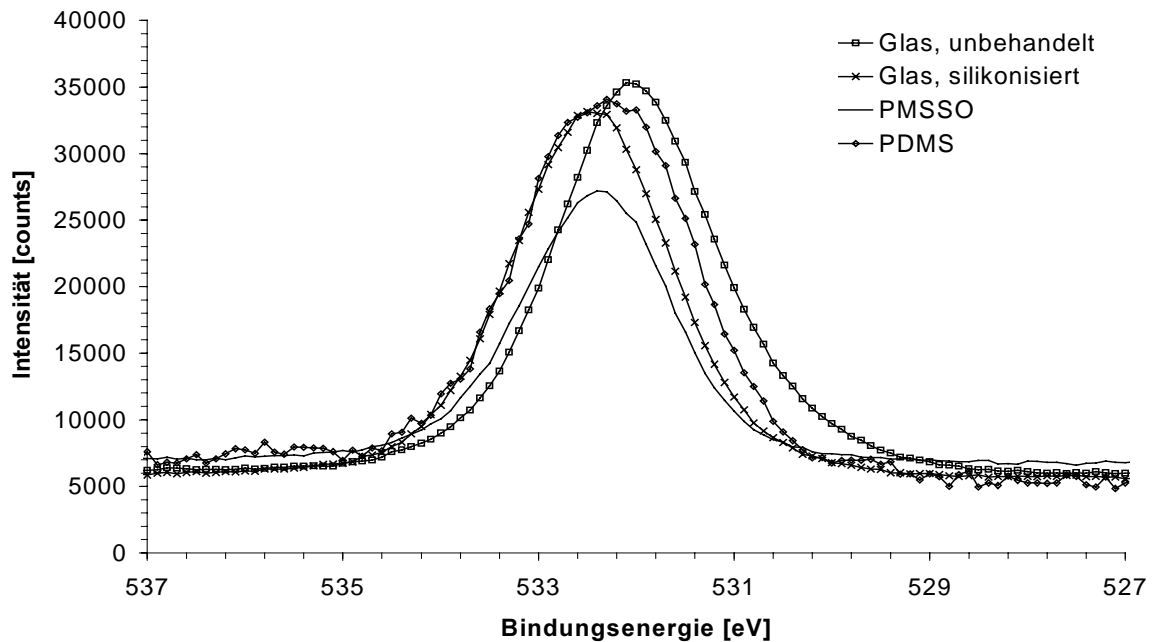


Abb. 30 hochaufgelöste O 1s–Spektren bei nichtmonochromatischer XPS

Alle O 1s-Linien liegen dicht beieinander. Der Verschiebung der silikonisierten Probe gegenüber dem Ausgangsmaterial und seine Ähnlichkeit zur PMSSO–Photolinie kann aus dieser Darstellung abgelesen werden. Die O 1s-Bindungsenergie der beschichteten Probe erniedrigt sich demnach leicht. Die Anordnung unterscheidet sich nicht von den mit SS-XPS gewonnenen Ergebnissen. Weitere Aussagen können nur aus der Fitanalyse gewonnen werden.

3.3.3 Mehrkomponenten – Kurvensynthese

3.3.3.1 Berechnungsgrundlagen

Alle Linien-scans der oben aufgeführten Linien wurden Kurvenanpassungsrechnungen unterzogen.

Beim verwendeten Fitprozess wird als Güte der Anpassung der Parameter "goodness of fit" berechnet. Es handelt sich dabei um ein reduziertes Chi-square und wird berechnet als:

$$(19) \quad g = \sum \frac{\frac{d^2}{N}}{n}$$

wobei d^2 = die Abweichung des jeweiligen angepaßten Punktes im berechneten Spektrum vom zugehörigen Meßwert, N = Meßwert und n = die Gesamtzahl der Meßwerte im analysierten Bereich bezeichnen.

Ist dieser Wert kleiner als 1, so kann davon ausgegangen werden, daß das gefittete Spektrum innerhalb der Streuung des gemessenen Spektrums liegt. Allerdings ist der Wert für die Güte eines fits nur bedingt aussagefähig, wenn stark verrauschte Daten vorliegen. Durch die große Streuung wird er sehr leicht erreicht. Er kann beim Anpassen aber als Abbruchkriterium verwendet werden, da bei Werten unter 1 nicht mehr zwischen Meß- und Modellfehler unterschieden werden kann.

3.3.3.2 Analysenergebnisse

Zur Bestimmung des Augerparameters wurden die aus der Fitanalyse erhaltenen Werte für die einzelnen Atomspezies bestimmt und nach der Beziehung

$$(20) \quad \alpha = BE \text{ (Photoelektron)} + KE \text{ (Augerelektron)}$$

berechnet. Dabei erhält man für die Siliciumatome folgende Daten:

Werte [eV]	Si 2s		Si 2p _{3/2}		Si K _{LL}		Si 2p _{3/2} + K _{LL}	
Probentyp	Si 2s /2	Si 2s /1	Si 2p /2	Si 2p /1	Si K _{LL} /1	Si K _{LL} /2	Si (AP) 1	Si (AP) 2
Glas, unbeh.	153.60	x	102.44	x	1609.16	x	1711.60	x
Glas, silikon.	154.46	153.39	103.19	102.21	1609.23	1608.35	1712.42	1710.57
PDMS	x	152.98	X	101.69	x	1609.11		1710.80
PMSSO	153.83	x	102.58	x	1608.82	x	1711.40	x

Anteile [%]	Si 2s		Si 2p _{3/2}		Si K _{LL}	
Probentyp	Si 2s /2	Si 2s /1	Si 2p /2	Si 2p /1	Si K _{LL} /1	Si K _{LL} /2
Glas, unbeh.	100.00	x	100.00	x	100.00	x
Glas, silikon.	58.40	41.55	63.95	31.00	65.10	34.35
PDMS	x	100.00	x	100.00	x	100.00
PMSSO	100.00	x	100.00	x	100.00	x

Tab. 14 Fitergebnisse für Siliciumspezies (MW aus n = 2)
(oben: BE + KE ; unten: Anteile in %; AP = Augerparameter)

Aus den berechneten Werten kann den Proben bzw. deren Komponenten ein chemischer Status zugeordnet werden.

Die Bindungsenergien von 102.2-102.6 eV sowie die kinetischen Energien von 1608.7–1609.3 eV entsprechen einem Bindungszustand, der für Silicate bzw. SiO_x-Verbindungen typisch ist (organische Verbindungen mit einer O-Koordination von > 2).

BE-Werte > 103.0 eV bzw. KE 1608.4 eV deuten auf einen SiO₂-ähnlichen Zustand hin.

Der niedrige BE-Wert von 101.7 eV und der kinetischen Energie des K_{LL}-Augerelektrons von 1610 eV zeigen den niedrig koordinierten Silikonzustand an.

Aus ihrer Summe ergeben sich die Wagnerschen Augerparameter von 1711.3 bis 1712.0, die sich zwar insgesamt wenig unterscheiden, aber in einem "chemical state plot" differenziert werden können. Aus den SS-XPS Analysen ging hervor, daß die silikonisierte Glasoberfläche Siliciumatome in zwei chemischen Umgebungen enthält. Diese entsprechen nicht einem reinen Glas- und einem Silikonzustand, wie die kalt präparierte Mischprobe

Glas + Silikonöl bei der SS-XPS Untersuchung zeigte. Vielmehr gleichen sie einem Glas- bzw. einem harzähnlichem, oxidierten Zustand, der z.B. mit Silikagel vergleichbar wäre.

Die Quantifizierung der einzelnen Komponenten zeigt Schwankungen, je nachdem, welche Linie dafür verwendet wurde. Insgesamt überwiegt aber die SiO_2 - gegenüber der SiO_x -Komponente mit ca. 60%.

Die übrigen Proben repräsentieren die für sie typischen Werte.

	O 1s		O K_{LL}				O 1s + O K_{LL}
Probentyp	O 1s2	O 1s1	O $K_{LL}1$	O $K_{LL}2$	O $K_{LL}3$	O $K_{LL}4$	O (AP)1
Glas, unbeh.	532.07	530.91	516.70	512.35	508.34	505.16	1040.41
Glas, silikon.	532.57	x	515.81	511.82	507.71	504.17	1040.28
PDMS	532.29	x	515.82	511.61	507.86	504.35	1040.15
PMSSO	532.47	x	515.85	511.78	507.69	504.18	1040.15

	O 1s		O K_{LL}			
Probentyp	O 1s2	O 1s1	O $K_{LL}1$	O $K_{LL}2$	O $K_{LL}3$	O $K_{LL}4$
Glas, unbeh.	89.85	10.20	15.85	18.40	50.55	15.15
Glas, silikon.	100.00	x	11.55	19.30	50.90	17.95
PDMS	99.40	x	6.90	14.95	53.15	22.05
PMSSO	100.00	x	10.50	17.55	52.65	18.85

Tab. 15 Fitergebnisse für Sauerstoffspezies
(oben: BE + KE; unten: Anteile in %; AP=Augerparameter)

Bei der Analyse der analogen Werte für Sauerstoff sind die Unterschiede geringer. Die zweite Komponente der unbeschichteten Glasprobe wurde dabei nicht berücksichtigt. Die Bestimmung des Augerparameters mittels der aus vier Übergängen bestehenden O K_{LL} -Linie ist für die sehr schwache zweite O 1s-Komponente schwierig durchzuführen, da alle vier Linien dafür zerlegt werden müssen. Für die Silikonbeschichtung ist diese auch von untergeordnetem Interesse und wurde deshalb vernachlässigt.

Die Hauptkomponente des Glases entspricht einem SiO_x -Zustand, die Minoritätskomponente, nach ihrem BE-Wert zu urteilen, eher einem silicatischen Ursprung. Nach den SS-XPS-Befunden könnte es sich hier um Si-Al Mischoxide handeln.

Die höheren Werte von 532.6 eV des silikonisierten Glases sprechen für SiO_2 . Die Werte von 532.3 und 532.5 entsprechen den für Silikon und Silikonharz angegebenen Werten von Wagner [114]. Es werden hier etwas höhere Werte für O K_{LL} und dementsprechend auch für den Augerparameter gefunden.

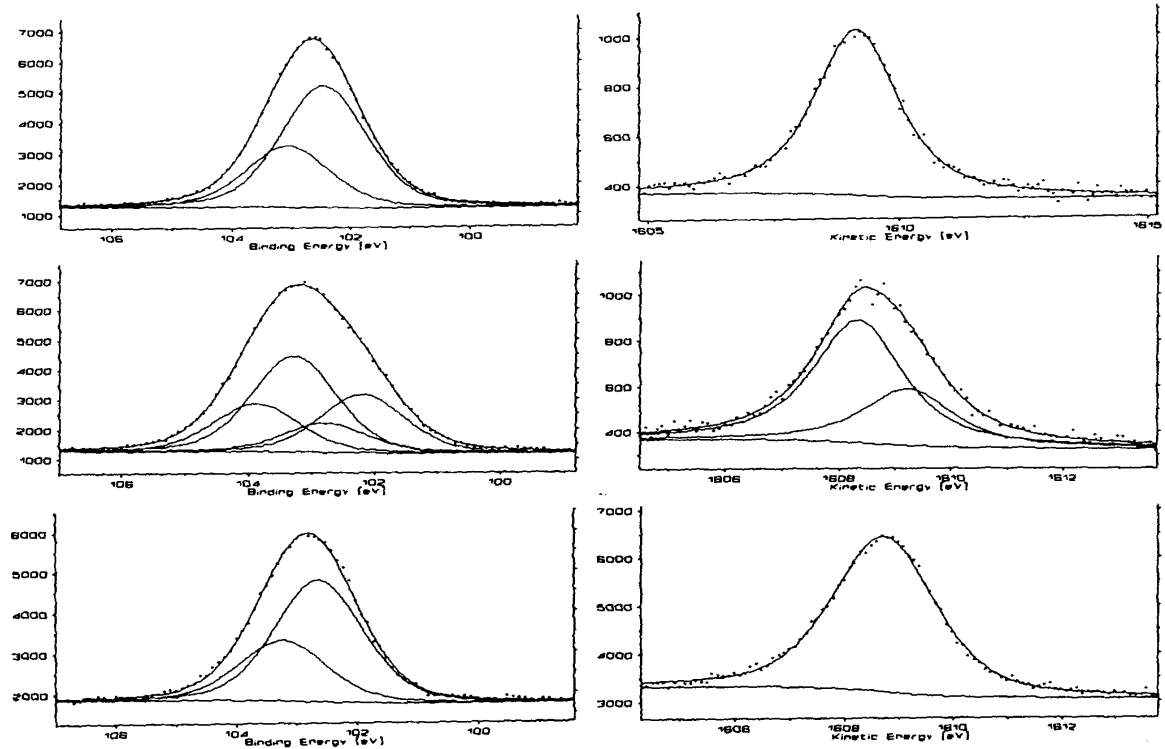


Abb. 31 kurvenangepaßte Si 2p- (links) und Si $KL_{2,3}$ -Linien (rechts)
oben: Glas, nicht silikonisiert; Mitte: silikonisiertes Glas; unten: Silikonharz (PMSSO)

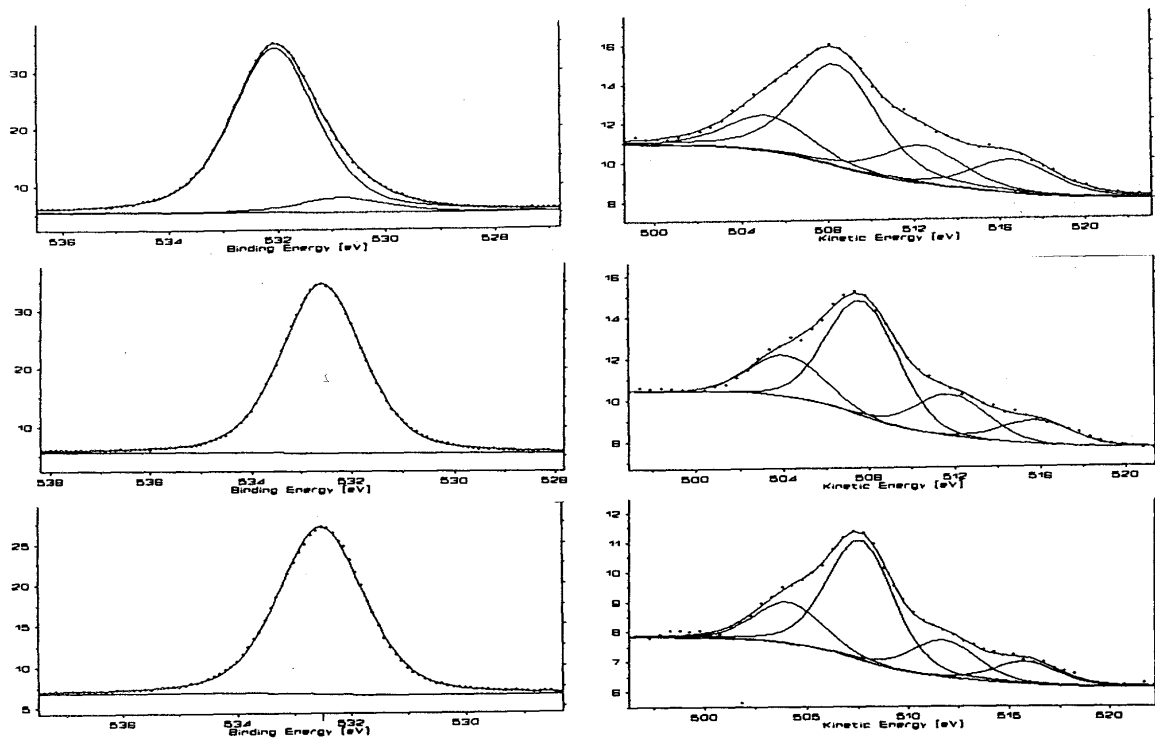


Abb. 32 kurvenangepaßte O 1s- (links) und O K_{LL} -Linien (rechts).
oben: Glas, nicht silikonisiert; Mitte: silikonisiertes Glas; unten: Silikonharz(PMSSO)

In Abb. 31 werden die Si 2p- und Si K_{LL}-Spektren der wichtigsten Proben gezeigt. Die Komponenten der Si 2p-Linie wurden hier anders als bei den SS-XPS Ergebnissen zusätzlich in ihre Si 2p_{3/2} und Si 2p_{1/2}-Anteile aus der spin-Orbitalaufspaltung zerlegt. Auch bei Singulett sind deswegen zwei eingepaßte Kurven dargestellt.

Deutlich ist die starke Verbreiterung der Linien der silikonisierten Probe zu erkennen, die bei der Fitanalyse zwei Komponenten liefert. Im Kontrast zu den SS-XPS Messungen ergibt sich aus diesen Berechnungen allerdings ein starkes Überwiegen der hochoxydierten Komponente aus der Glasoberfläche. Zu bedenken ist in diesem Zusammenhang, daß der untersuchte Probenbereich bei der Studie mit monochromatischen Röntgenanregung deutlich größer ist. Unter der Annahme, daß die organische Silikonoberflächenlage nicht homogen verteilt ist, können die jeweiligen Verhältnisse daher starken Schwankungen unterworfen sein.

Im Spektrum des Silikonharzes läßt sich eine Komponente identifizieren, die dem Oxidationszustand SiO_{3/2} entspricht.

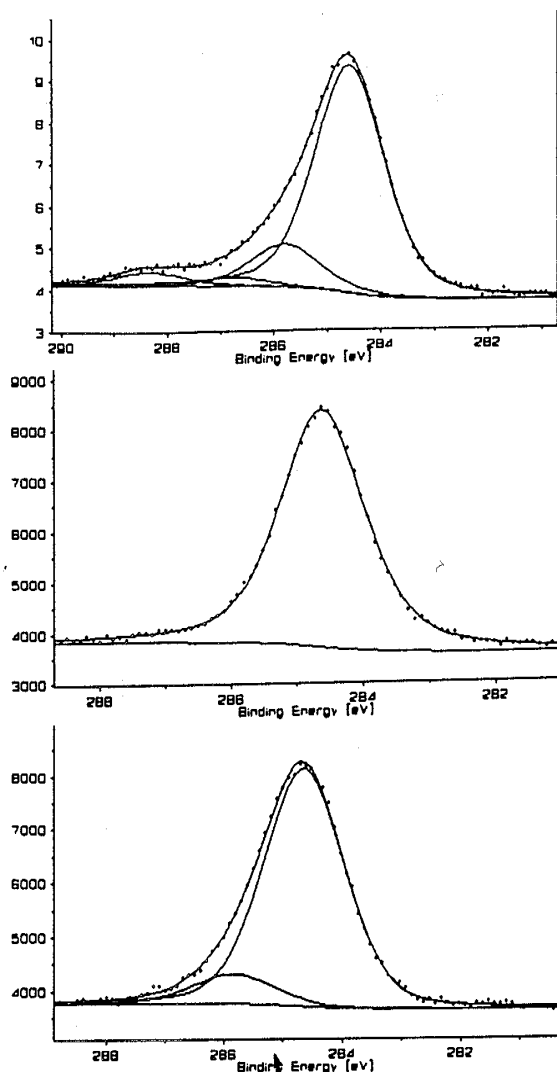


Abb. 33 C 1s-Photolinien mit eingepaßten Komponenten; oben: Glas, nicht silikonisiert; Mitte: silikonisiertes Glas; unten: Silikonharz (PMSSO)

Wesentlich komplizierter aufgebaut ist die O K_{LL}-Augerlinie, die in vier unterschiedlich intensive Komponenten zerfällt (Abb. 32 rechts). Für die Berechnung des Augerparameters ist es daher üblich, nur die intensivste Komponente (=K_{L2,3}L_{2,3}) zu nutzen.

Bei der unbehandelten Glasoberfläche sieht man in der O 1s-Auflösung wieder die zweite Komponente bei niedrigerer BE, die in diesem Fall deutlich schwächer ausfällt als bei den small-spot Messungen (Abb. 32 links oben). Bei der silikonisierten Glasprobe ist diese nicht mehr zu erkennen. Für diesen untergeordneten Zustand in der Glasprobe wurde keine Anpassung an die jeweiligen Augerlinien durchgeführt.

Im Spektrum der silikonisierten Glasoberfläche und der Harzprobe sind keine weiteren Unregelmäßigkeiten zu erkennen, chemisch signifikant unterschiedliche O-Species sind daher nicht anwesend.

Ein Blick auf die Kohlenstoff-Photolinien (Abb. 34) zeigt bei der unbehandelten Probe das Vorhandensein geringer Mengen von oxidierten C-Verbindungen auf der Oberfläche (oben). Bei der silikonisierten Glasprobe wurden geringste Anteile dieser Komponenten teilweise identifiziert, bei anderen Proben jedoch nicht. Hier dar-

gestellt (Mitte) ist ein Spektrum ohne diese Komponenten.

Beim Silikonharz (unten) wird eine höher oxidierte Komponente gefunden, obwohl das Harz nur CH_x -Atome enthält.

Es handelt sich möglicherweise um eine Verunreinigung der Probensubstanz. Da bei den vorliegenden Proben der Kohlenstoffanteil nicht zur Reaktion zwischen Glas und Silikonöl beiträgt, wurden keine Augerparameter mit der C K_{LL} -Linie bestimmt.

3.4 BESTIMMUNG CHEMISCHER ZUSTANDSFORMEN

Zum Vergleich der gewonnenen Daten erfolgt eine graphische Darstellung der Augerparameter in "chemical state plots". Die Ergebnisse werden in einem Koordinatensystem in Beziehung gesetzt, welches die Bindungsenergie des jeweiligen Photoelektrons, die kinetische Energie des Augerelektrons auf Y- und X- sowie deren Summe ($= \alpha'$) auf einer diagonalen Achse enthält. Die zahlenmäßig oft nur geringfügigen Unterschiede werden hier besser differenziert.

Bei den Silicium–Sauerstoffverbindungen bieten sich drei verschiedene Auftragungsmöglichkeiten an. Darstellbar sind die Beziehungen der Si- und O-Photo- und Augerlinien jeweils untereinander sowie deren Photolinien-Differenz in einem gemeinsamen plot.

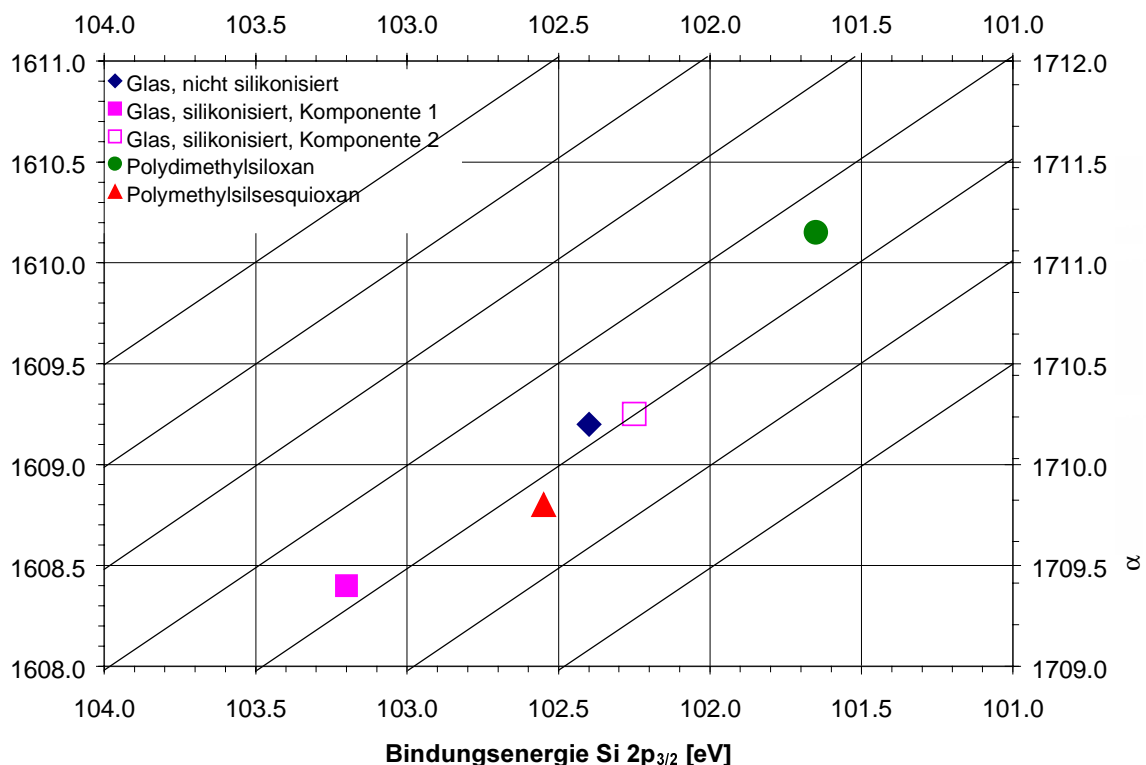


Abb. 34 chemical state plot für Silicium

In Abb. 34 sind die Bindungs- und kinetischen Energien der Silicium Photo- und Augersignale graphisch dargestellt. Bei den einzelnen Punkten handelt es sich um die Mittelwerte aus den jeweiligen Doppelbestimmungen.

Alle Daten befinden sich in einer engen Augerparameterbande (diagonal) zwischen 1711.0 und 1712.0 eV. Man erkennt drei Bereiche, in denen die jeweils kombinierten Daten liegen. Das grüne Feld oben rechts zeigt die Lage des niedrig oxidierten Polydimethylsiloxans an. Links unten bei BE 103.3 eV zeigt das gefüllte Quadrat den Zustand der obersten Glasschicht nach der Einbrennsilikonisierung. Er befindet sich in dem Bereich, in dem üblicherweise SiO_2 - bzw. Quarzglasverbindungen anzutreffen sind.

In der Mitte zwischen diesen beiden exponierten Zuständen liegt eine Region, in dem verschiedene Punkte nahe beieinander zu sehen sind. Es handelt sich um das Silikonharz mit der T-Baustruktur und der Sauerstoffkoordination $\text{SiO}_{3/2}$. Darüber befinden sich zwei weitere Felder, von denen eines den Si-Zustand der Glasoberfläche im Ausgangszustand (Raute) anzeigt. Das verwendete Borosilicatmaterial besteht überwiegend aus amorphem Glas mit silicatischen Einschlüssen. Das Feld rechts davon (ungefülltes Quadrat) repräsentiert den Zustand des ehemaligen Silikonöls nach Einbrennsilikonisierung auf der Glasoberfläche. Die Felder in diesem Bereich sind typisch für den SiO_x -Status, aber auch für Stoffe silicatischen Ursprungs ($= \text{Me}_x\text{SiO}_3$).

Bemerkenswert ist, wie deutlich sich beide Komponenten von ihrem Urzustand entfernt haben. Das Vorrücken der organischen PDMS-Komponente in den SiO_x -Bereich macht eine direkte Bindungsbildung zur Glasoberfläche äußerst wahrscheinlich. Damit ist das Polymer in einen Zustand übergegangen, der dem Silikonharz ähnelt. Da keine Silikonkomponente im Ausgangszustand detektiert wurde, kann man nach dieser Darstellung davon ausgehen, daß die Si-Atome von PDMS zu einem hohen Prozentsatz umgesetzt wurden. Allgemein könnte man den Zustand als C-kontaminierte SiO_x -Schicht beschreiben.

Die Nähe zum Feld der ehemaligen Glasmatrix zeigt andererseits, daß vermutlich eine Art Übergangszustand zwischen Silikon und silicatartiger Struktur vorliegt. Da die beiden möglichen Schichten ($\text{SiO}_x + \text{C}$ und Harz) hinsichtlich ihrer Kohlenstoff-, Sauerstoff- und Siliciumgehalte sowie der energetischen Lage ihrer peaks ähnlich sind, kann die XPS hier keine eindeutige Unterscheidung treffen.

Im Vergleich mit Wagners Daten [114] fällt auf, daß der Quarzglas- und der Silikon T-Harz Zustand fast identisch bestimmt wurden. Das hier eingesetzte natriumarme Borosilicatglas unterscheidet sich in der Lage des Augerparameters vom Sodaglas in Wagners Si-O-Plot. Der geringe Natriumanteil führt hier offensichtlich zu einer differenzierbaren, anders gelagerten Si-Umgebung. Die Werte für das unveränderte Polydimethylsiloxan unterscheiden sich ebenfalls von Wagners [114] wie auch von Bertotis [71] Daten. Sie gaben für Polydimethylsiloxan bzw. „dimethylsilicone polymer“ Werte von {102.4/1609.1} eV respektive {102.2/1609.58} an. Das von Wagner beschriebene Polymer wurde nicht weiter charakterisiert, bei Bertoti entsprach es der Formel $-\text{[SiO(CH}_3)_2\text{]}_n-$, also genau genommen einem cyclischen Siloxanpolymer.

Es ist in diesem Zusammenhang zu beachten, daß in der Literatur der Begriff Polydimethylsiloxan sowohl für Silikonöl als auch für quervernetzte z.B. Vinylsiloxan-Elastomere gebraucht wird, obwohl diese sich chemisch unterscheiden und daher wahrscheinlich auch bei der XPS unterschiedliche Werte ergeben.

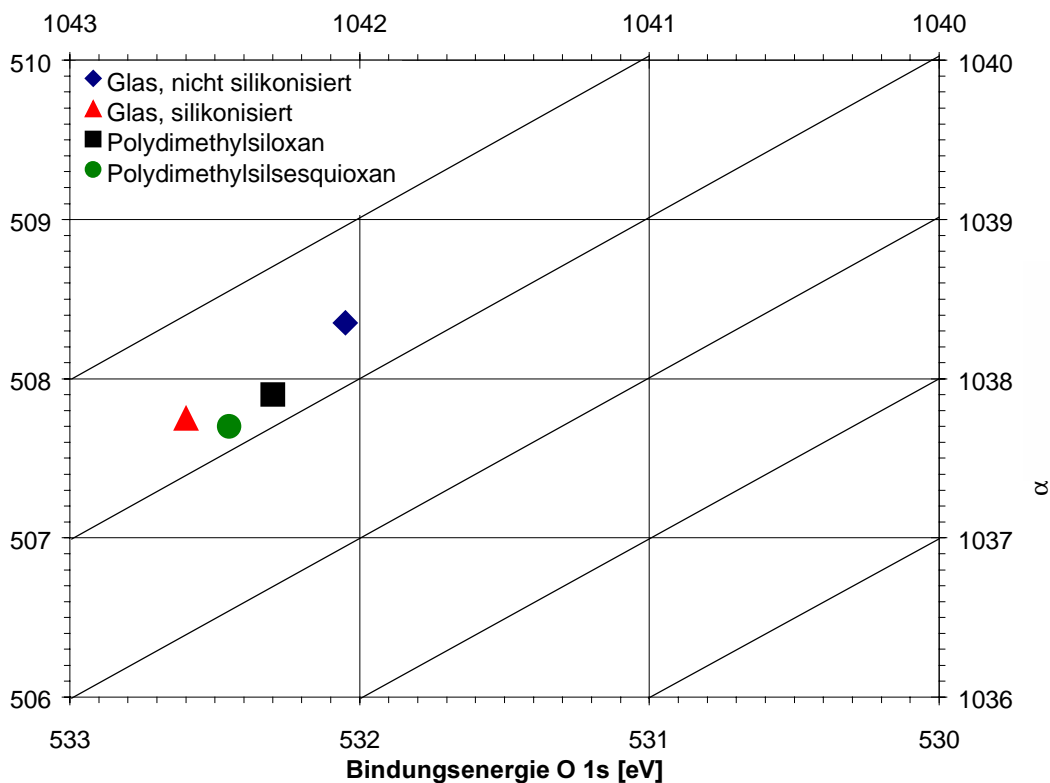


Abb. 35 chemical state plot für Sauerstoff in Si-O Verbindungen

In der Darstellung des Sauerstoff-"chemical state plots" sind die Unterschiede nicht so stark ausgeprägt (Abb. 35).

Da nur die intensivste Linie betrachtet werden konnte, beobachtet man hier nur einen schwachen Effekt zwischen den SiO_2 -Bindungen ($\text{BE} = 532.6 \text{ eV}$) und den SiO_x -Bindungen (zwischen 532.0 und 532.5 eV). Allerdings liegen zahlreiche Verbindungen dieses Typs in einer sehr engen Augerparameterbande zwischen 1040.0 und 1039.0 eV .

Die Differenzierung der O 1s- bzw. O K_{LL} -Linie von silikonisiertem Glas in zwei Komponenten wie bei den Si-Linien gelingt beim Sauerstoff nicht. Dennoch ist ein signifikanter Verschiebung des Feldes von der unbehandelten Glasprobe nach der Beschichtung zu sehen, obwohl der Augerparameter fast gleich bleibt. Der Bindungszustand der Glas-Silikon-Grenzschicht wird offensichtlich stark von der Quarzglas-Komponente dominiert. Man kann aus diesen Daten ebenfalls die Existenz einer Schichtgrenzfläche aus organischem, verzweigtem Polymer und Quarzglas-ähnlicher Struktur annehmen.

Als dritte Variante ist es möglich, die Bindungsenergien von Si 2p- und O 1s-Linie direkt miteinander zu vergleichen. Diese Darstellung zeigt die Abb. 36.

Die verschiedenen Si-O Verbindungen werden auch in dieser Darstellung gut differenziert. Obwohl alle bei annähernd gleicher O 1s-Bindungsenergie liegen, erlaubt die starke Verschiebung der Si 2p-Linie eine Abgrenzung der verschiedenen Verbindungen untereinander. Dieser Plot ermöglicht nach Wagner [114] besonders die Differenzierung von Silicaten gegenüber Silikonen, anders ausgedrückt zwischen organischen und anorganischen SiO_x -Verbindungen. Während die silicatischen und siliciumoxidischen Komponenten in einer

diagonalen Bande zwischen 530.0 und 530.5 liegen, befinden sich die organischen Siloxane, aber auch Glas, oberhalb von 530.5 eV.

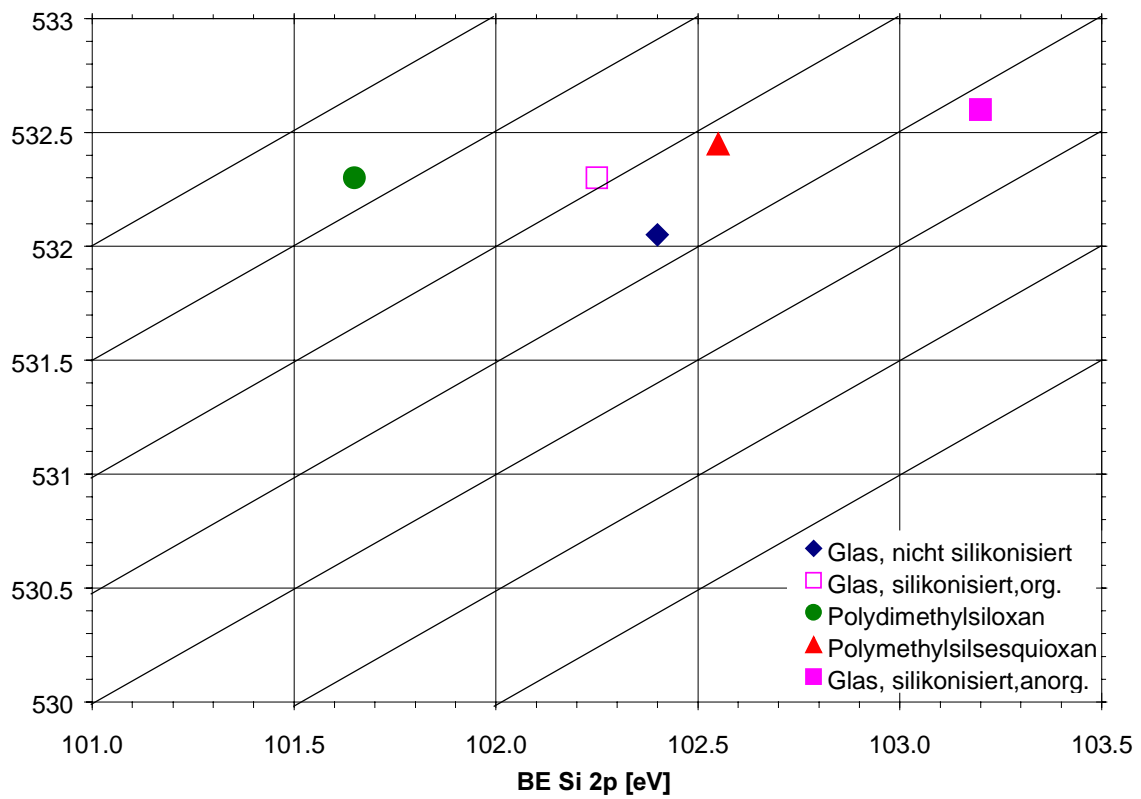


Abb. 36 chemical state plot für Si-O-Differenz der Photolinien

Genau dieser Befund wird durch den Si/O-Plot wiedergegeben. Die organischen Vergleichssubstanzen und die unbehandelte Glasoberfläche befinden sich außerhalb der oben genannten anorganischen Bande.

Davon getrennt liegt die oxidierte Komponente der silikonisierten Glasoberfläche. Sie befindet sich an der Stelle, die von Wagner [114] als "oxidized silicon" bezeichnet wird, also einem noch nicht vollständig oxidierten Siliciumoxid.

Anders stellt sich die aus dem Silikonöl entstandene organische Komponente dar. Das zugehörige Feld liegt eindeutig außerhalb der silicatischen Bande im Bereich der organischen Si-O-Verbindungen. Dadurch wird der organische Charakter der Beschichtung herausgestellt.

3.5 WINKELAUFGELÖSTE XPS-MESSUNGEN AN FLACHGLASMODELLEN AUS SCHOTT-DURAN®

Die Betrachtung von Oberflächen mit Photoelektronenspektroskopie in Abhängigkeit vom Winkel der austretenden Elektronen wird als winkelaufgelöste ESCA (engl. angle-resolved ESCA bzw. XPS) bezeichnet.

Bei dieser Technik macht man sich zunutze, daß die durch Röntgenstrahlen ausgelösten Photoelektronen grundsätzlich unter verschiedenen Winkeln aus der Probenoberfläche austreten. Alle Elektronen legen dabei eine Strecke in der Probe zurück, die durch ihre mittlere freie Weglänge, also der unabgelenkt überwindbaren Distanz, begrenzt wird.

Wenn also ein Photoelektron die Probenoberfläche unter einem flachen Winkel bezogen auf die Probennormale verläßt, so stammt die enthaltene chemische Information aus den oberen und weiter darunterliegenden Atomlagen. Die maximale Tiefeninformation erhält man also über die Analyse bei einem 90°-Analysatorwinkel (Stellung des Analysators senkrecht zur Probenoberfläche). Dies entspricht, anders ausgedrückt, einem Aufnahmewinkel von 0° bezogen auf die Probennormale.

Umgekehrt erhält man verstärkt die Information aus den oberflächennahen Schichten, wenn der Winkel des Analysators zur Probennormale vergrößert wird. Maximal erzielbare Winkeleinstellungen liegen bei ca. 80°.

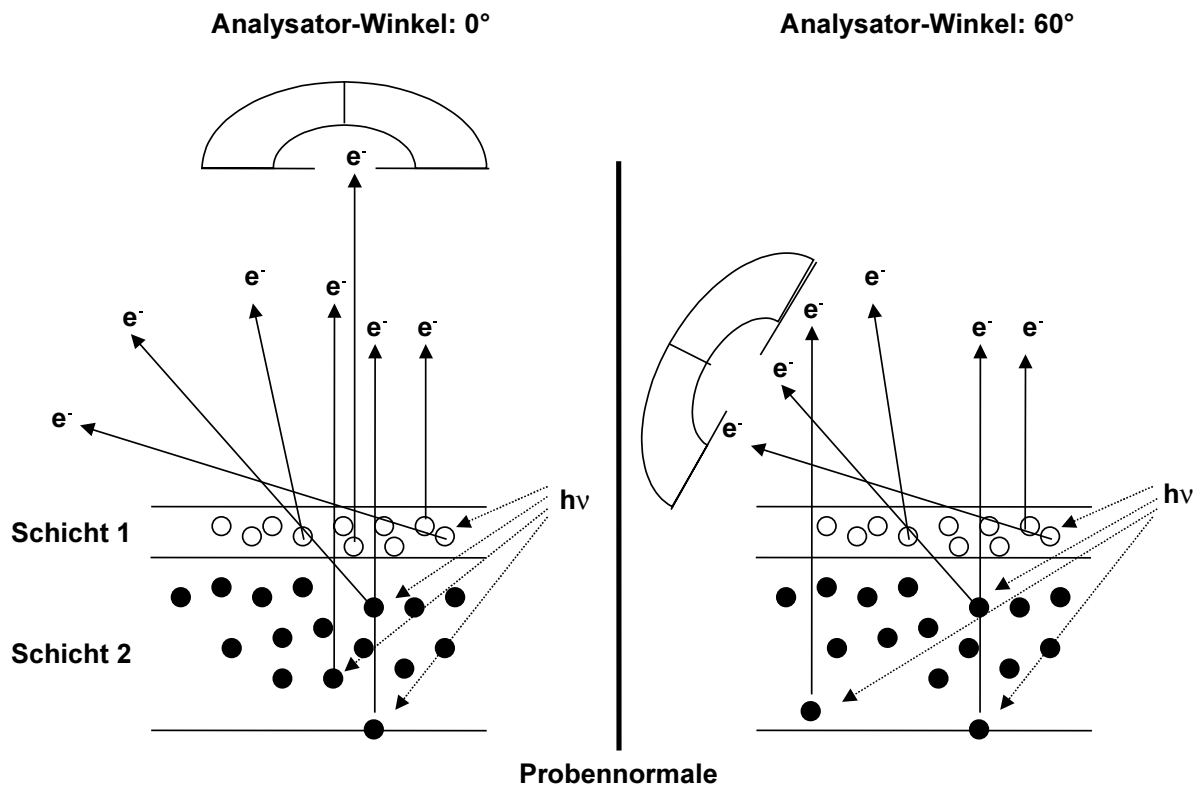


Abb. 37 schematisches Meßprinzip bei winkelabhängigen ESCA-Analysen

Abb. 37 zeigt, wie bei nicht gekipptem Analysator Photoelektronen aus allen analysierten Schichten in den Detektor gelangen (links). Wird der Detektor aus der Probennormalen gekippt, gelangen besonders unter flachem Winkel abgestrahlte Elektronen zur Analyse, die Informationen aus der oberflächennahen Schicht 1 tragen.

Ziel einer solchen Vorgehensweise ist es, durch Aufnahme derselben Probe unter verschiedenen Winkeln eine Form von Tiefenprofilierung durchzuführen. Man kann aus den Daten schließen, ob die mit ESCA erhaltenen Werte aus einer homogenen Schicht oder einzelnen Lagen unterschiedlicher Zusammensetzung stammen.

Zum Beispiel untersuchten Wen et al. [89] die Oberflächenstruktur von PDMS/Polyurethan-Blockpolymeren mit winkelaufgelöster XPS. Sie fanden heraus, daß sich PDMS in solchen Verbindungen an der Oberfläche anreichert und hydrophile Gruppen des PU von der Oberfläche ins Innere hin orientiert werden.

Senshu et al. [87] kamen bei PDMS/Polyamid-Blockpolymeren zu ähnlichen Ergebnissen. Auch hier konnte mit winkelabhängiger XPS eine starke Anreicherung der PDMS-Segmente in der Oberfläche gezeigt werden.

Auch Schichtdicken von dünnen Filmen können mit dieser Methode abgeschätzt werden. Besonders geeignet ist dafür die Bestimmung von Oxidschichten auf Metallen, wie z.B. von Holm [115] berichtet wird.

Toth und Bertoti [93] bestimmten unter verschiedenen Aufnahmewinkeln das Ausmaß der oxidativen Schädigung von Silikongummi-Oberflächen nach Radioplasmaabehandlung und konnten zeigen, daß die starke Veränderung nur in den obersten Schichten stattfindet. Dazu wurde das Verhältnis einer SiO₂-ähnlichen, oxidierten Komponente zur organischen Siliciumkomponente im Si 2p-Spektrum der Gummioberflächen verglichen.

Ziel der im folgenden beschriebenen Analysen mit silikonisierten Glasmodellen war es, Tiefeninformation aus den beschichteten Glasproben zu gewinnen, bzw., wenn möglich, eine Abschätzung der Schichtdicke durchzuführen.

Mit den stark gebogenen Glasoberflächen aus silikonisierten Behältnissen konnten die Analysen nicht durchgeführt werden, da die gekrümmte Oberfläche für diese Technik ungeeignet ist. Beste Ergebnisse sind daher nur zu erwarten, wenn ein ideal flacher Prüfkörper eingesetzt wird.

Da das Probenmaterial Schott-Fiolax[®], aus welchem pharmazeutische Behältnisse gefertigt werden, nicht in flacher Ausführung erhältlich ist, wurden Prüfmuster aus einem anderen Borosilicatglas (Qualität: Borofloat[®], entspr. Schott-Duran[®]) hergestellt (Probenvorbereitung siehe 3.2.1.2).

3.5.1 Ergebnisse der AR-XPS Messungen

Von den Proben wurden Übersichtsspektren und hochaufgelöste Spektren der Si 2p-, Si 2s- und O 1s-Linie aufgenommen. Die Analysatorstellung betrug 20° für das Übersichtsspektrum und 20°, 40° und 60° bei den hochaufgelösten Scans.

Folgende Elemente wurden detektiert und in den angegebenen Mengen quantifiziert.

Probe	O	Si	C	Na	B	N	Al	Sn
Duran-Flachglas	x	x	x	x	x	n.n	x	X
Atom %	55.85	21.15	17.00	1.70	3.45	0	0	0.85

Tab. 16 Borofloat[®]-Glas, silikonisiert: Stoffmengengehalte aus Übersichtsspektren
x = identifiziert; n.n: nicht nachgewiesen

Nicht aufgeführt wurde das Element Aluminium, welches nur in geringen Mengen in der Glasmischung vorhanden ist. Der schwache Aluminium 2p-peak ist aber im Übersichtsspektrum bei BE = 74 eV zu finden. Ansonsten wurden große Mengen der Elemente Si, O und C nachgewiesen.

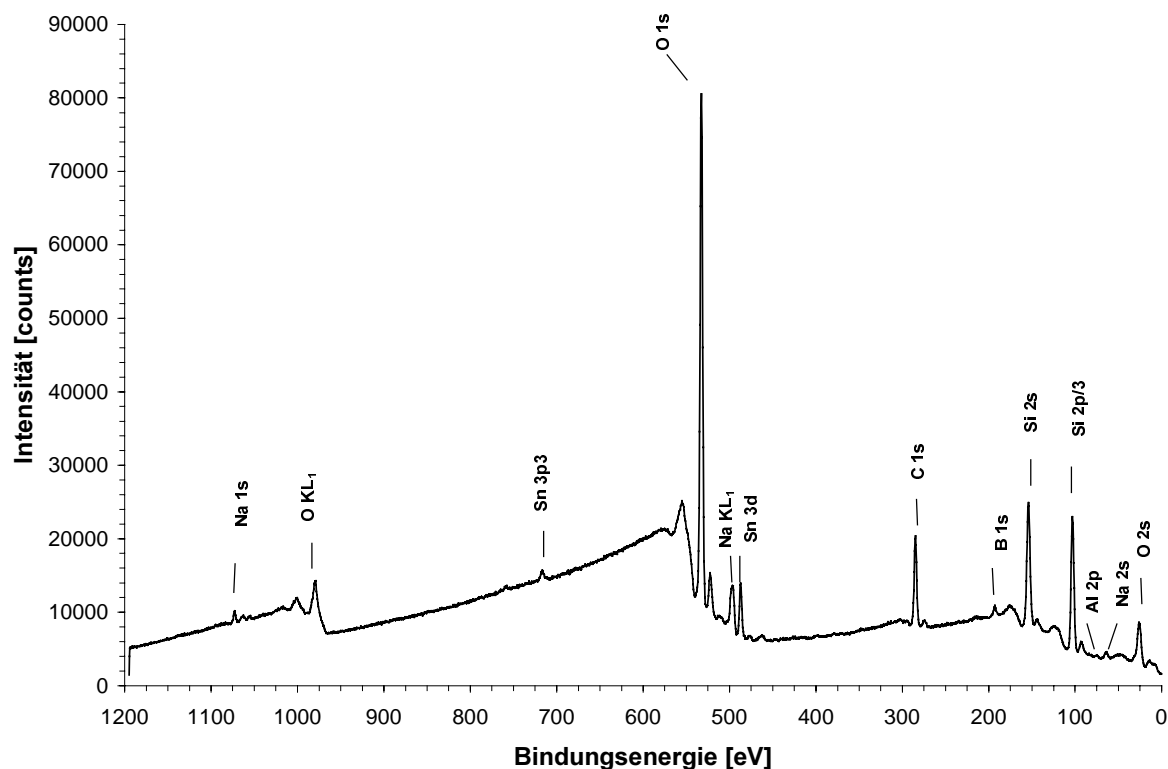


Abb. 38 Übersichtsspektrum einer silikonisierten DURAN®-Glasoberfläche

Auffallend ist das ebenfalls detektierte Element Zinn (Sn 3d bei BE = 486 eV und Sn 3p bei 715 und 757 eV). Es handelt sich hierbei um eine Oberflächenverunreinigung aus der Produktion der Flachglasscheiben. Die Gläser werden beim Ausziehen über ein Zinnbad bewegt. Auf die weiteren Analysen hat das Element keine Auswirkungen, da es nur einen äußerst geringen Anteil an der Probe ausmacht.

Aus diesen Daten und den Linienscans einzelner Regionen bei verschiedenen Winkeln wurden die in Tab. 17 aufgelisteten Verhältnisse berechnet.

Probe	$\Sigma C / \Sigma Si$	$\Sigma O / \Sigma Si$	$SiO_2 / \Sigma Si$
Übersicht (20°)	0.81 (2.64)	2.64 (0.54)	0.42 (3.37)
Region Si 2s, O 1s und C1s (20° C)	0.77 (0.00)	2.61 (2.44)	0.43 (4.99)
Region Si 2s, O 1s und C1s (40° C)	0.97 (0.73)	2.50 (3.39)	0.43 (8.32)
Region Si 2s, O 1s und C1s (60° C)	1.47 (9.62)	2.24 (3.47)	0.40 (100.0)
Silikonisierte Glasbehältnisse (20°)	1.17 (39.45)	2.41 (20.2)	0.59 (8.46)

Tab. 17 relative Anteile von Si, O und C bei silikonisiertem Borofloat® [At%]
RSA in Klammern; Werte aus SS-XPS-Analysen in unterster Spalte als Vergleich

Für den Aufnahmewinkel 20° wurden die Verhältnisse doppelt bestimmt, da je ein Übersichtsspektrum und jeweils die hochaufgelösten scans der Si- und O-Regionen gemessen wurden (siehe oben). In der unteren Zeile sind zum Vergleich noch einmal die Werte der

silikonisierten Behältnisgläser aufgeführt. Sie sind mit den Flachglasmustern nicht vergleichbar, da sie Werte zeigen, die bei den Flachgläsern erst bei starker Neigung auftraten. Möglicherweise ist deren Silikonschicht dicker als bei den hier verwendeten, im Labor silikonisierten Glasscheiben aus Duran®.

Aus den Werten der ersten beiden Spalten in Tab. 17 ist ersichtlich, daß sich die Hauptelemente in ihren quantitativen Relationen nicht gleichmäßig in den Oberflächenschichten verteilen. Das Verhältnis von Kohlenstoff zu Silicium hat sich in Richtung der oberflächennahen Schichten deutlich erhöht. Daraus kann man ableiten, daß sich der Kohlenstoff zur Oberfläche hin stark anreichert. Diese Aussage deckt sich mit der Annahme, daß sich eine weitestgehend organische Beschichtung auf der Glasoberfläche befindet.

Deutlich ist auch zu sehen, wie demgegenüber das Verhältnis von Sauerstoff zu Silicium in der gleichen Richtung geringer wird, denn die Silikonbeschichtung hat gegenüber der SiO_2 -ähnlichen Glasgrenzfläche eine geringere Sauerstoffkoordination. Als Vergleich können hier auch die Werte der Silikonpolymere PDMS und PMSSO herangezogen werden, die 1.32 respektive 2.07 betragen.

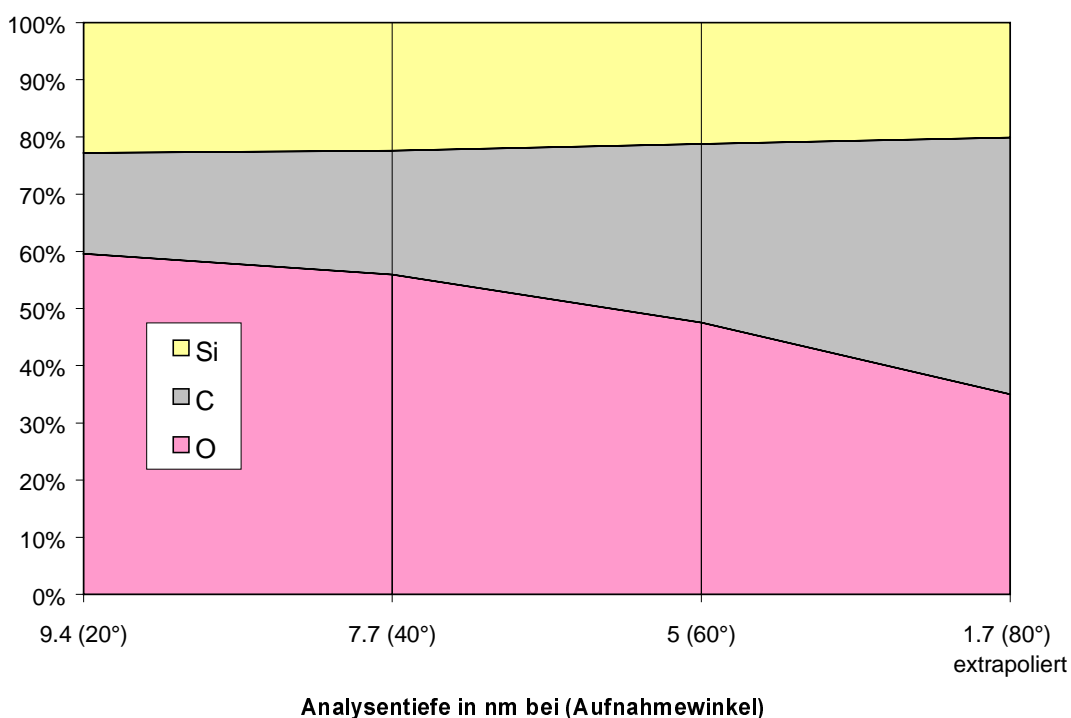


Abb. 39 abgeschätztes Tiefenprofil einer einbrennsilikonisierten Glasprobe

Aus diesen Daten wurde bei der unter 60° Winkel analysierten Oberfläche auf eine Sauerstoffkoordination von 1.6-1.8 geschlossen ($\text{PMSSO}=1.5$). Allerdings kann nicht gesagt werden, ob die Informationen der drei Elemente bei diesem Winkel bereits nur noch aus der organischen Lage stammen. Eher ist davon auszugehen, daß darunterliegende höher oxidierte Si-Atome noch mit erfaßt wurden. Die tatsächliche Sauerstoffkoordination ist deshalb wahrscheinlich niedriger.

Die Lage der Werte in den chemical state plots lassen demgegenüber nämlich auf eine Sauerstoffkoordination schließen, die einem intermediären Zustand zwischen Silikonöl (2/2) und Silikonharz (3/2) entspricht. Dies würde ein Wert von ca. 1-1.5 wiedergeben.

Aus den relativen Atomzahlverhältnissen von Si, C und Sauerstoff wurde ein Tiefenprofil abgeschätzt.

Zugrundegelegt wurde dabei eine Faustformel zur Berechnung der jeweiligen Analysentiefe bei einem gegebenen Aufnahmewinkel:

$$(21) \quad \text{analysierte Tiefe} = 10 \text{ nm} \times \cos \tau \quad \tau = \text{Aufnahmewinkel}$$

Daraus ergeben sich für die Winkel 20°, 40° und 60° Werte von 9.3 sowie 7.7 und 5 nm für die resultierende Schichtdicke.

Abb. 39 zeigt die Elementverhältnisse, wobei sich nach rechts die Werte immer mehr der unbekannten tatsächlichen Zusammensetzung der organischen Beschichtung nähern. Es läßt sich gut die Anreicherung des Kohlenstoffes sowie die Reduktion des Sauerstoffanteils erkennen, die sich bei Extrapolation weiter verstärkt.

3.5.2 Ergebnisse der Kurvensynthese der Si 2s- und O 1s-Region

BE-Werte	O 1s		Si 2s	
Probentyp	O 1s /1	O1s /2	Si 2s /2	Si 2s /1
Übersicht (20°)	532.57	530.80	154.57	153.77
Linien scan (20°)	532.52	530.75	154.53	153.73
Linien scan (40°)	532.51	530.74	154.47	153.67
Linien scan (60°)	532.41	530.63	154.30	153.50
MW	532.50	530.73	154.47	153.67
SD	0.07	0.07	0.12	0.12

Anteile [%]	O 1s		Si 2s	
Probentyp	O 1s /1	O1s /2	Si 2s /2	Si 2s /1
Übersicht (20°)	95.55	4.45	43.20	56.80
Linien scan (20°)	95.95	4.05	41.30	58.70
Linien scan (40°)	96.35	3.60	42.40	52.55
Linien scan (60°)	93.90	6.05	39.55	60.40

Tab. 18 Fitergebnisse bezüglich Lage der Si- und O-Komponenten bei Flachglasproben.
(oben: BE-Werte; unten: relative Anteile in %)

Die jeweils aus den Proben gemittelten Werte für die BE konnten mit guter Präzision reproduziert werden (Tab. 18 oben). Die jeweiligen Anteile in Prozent zeigen keine zum Aufnahmewinkel der Probe korrelierbare Tendenz. Die Einzelproben lieferten dabei sehr unterschiedliche Ergebnisse.

Bestimmt wurde nach der Anpassungsrechnung auch das Verhältnis der oxidierten Si-Komponente zur Si-Gesamtmenge (Tab. 17). Zur Quantifizierung wurde die gefittete Si 2s-Linie verwendet.

Dabei zeigt die Relation der oxidierten ehemaligen Glaskomponente zur Gesamtintensität der Si-Linie eine kaum meßbare Winkelabhängigkeit. Die gemessenen Proben waren jedoch sehr unterschiedlich und ergaben bei der Mittelwertbildung dieses unerwartete Ergebnis. Ein

Grund für die schlechte Reproduzierbarkeit könnte die Inhomogenität der Silikonbeschichtung sein. Die möglicherweise poröse Beschichtung kann diese Analyse stören. Die Si-Gesamtintensität ändert sich insgesamt aber weniger und liefert daher bei der Bildung von Atomzahlverhältnissen zu anderen Elementen (C+O) bessere Ergebnisse. Ein weiterer Grund ist die vermutlich stark schwankende Schichtdicke des Silikonfilms.

Bei den zum Vergleich dargestellten Behältnisproben wurde auch das SiO_2 /Gesamt-Silicium Verhältnis (berechnet mit den Si 2s-Daten) mit 0.59 signifikant höher bestimmt.

Es ist weiterhin zu bemerken, daß die $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ Verhältnisse bei diesen Proben ebenfalls stark schwankten.

Das Verhalten einer einzelnen silikonisierten Flachglasprobe zeigen deren Si 2s- und O 1s-Spektren in Abb. 40.

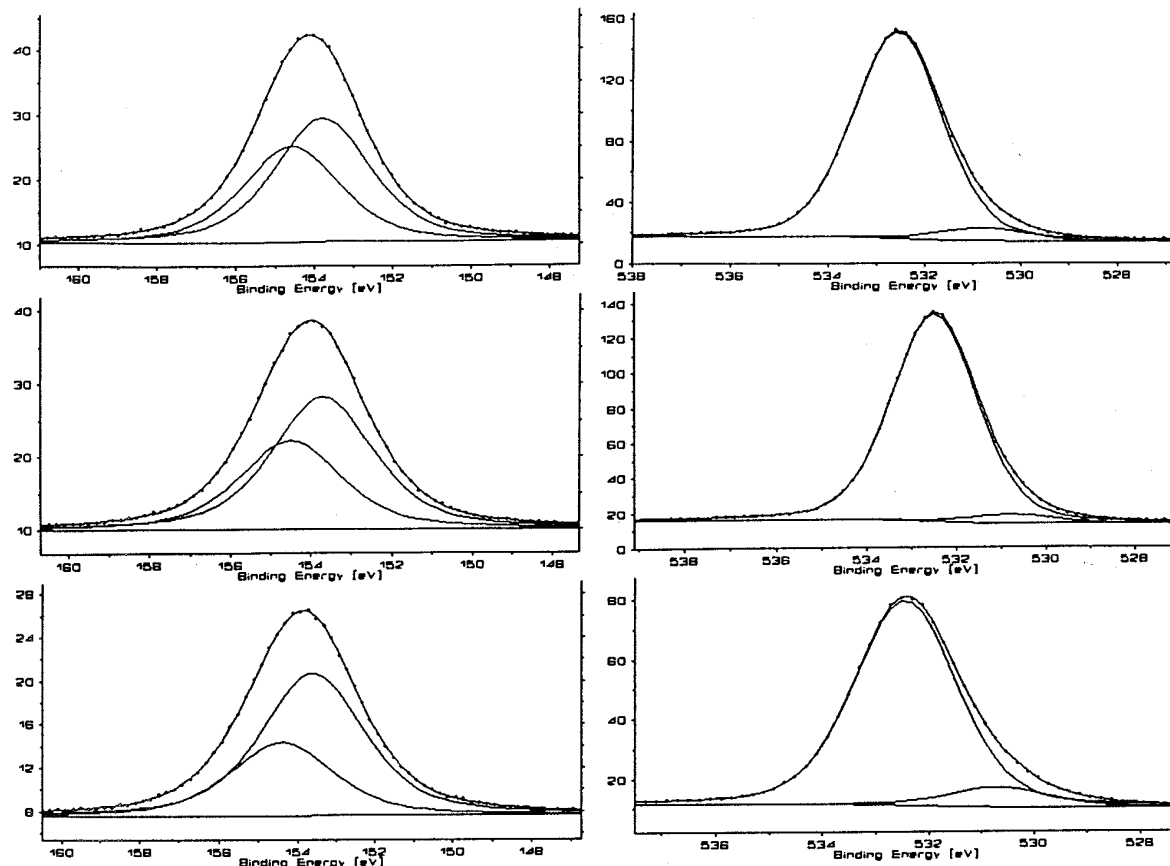


Abb. 40 Winkelaufgelöste XPS-Messungen der Si 2s- und O 1s-Region eines beschichteten Flachglases (rechts: Si 2s; links: O 1s. oben: 20°; Mitte 40°; unten 60°)

Hier kann man gut erkennen, wie die Intensität der oxidierten Si-Glaskomponente mit steigendem Winkel und daher geringerer Detektionstiefe abnimmt (Abb. 40 links). Die Spektrfolgenfolge demonstriert, daß es sich tatsächlich um eine Beschichtung handelt, die sich in ihrer Zusammensetzung von der Glasmatrix unterscheidet.

Die rechte Seite zeigt die O 1s-Spektren bei gleichem Aufnahmewinkel. Zwar wird hier jedesmal die Metalloxidkomponente des Glases miteingefasst, eine Winkelabhängigkeit kann man daraus jedoch nicht ableiten. Auch hier ist der Grund vermutlich die starke Inhomogenität der Silikonschicht.

Während die Ergebnisse zwischen den unterschiedlichen Glasproben (Injektionsflaschen und Flachgläser) quantitativ sehr unterschiedlich sind, ist das qualitative Ergebnis immer das gleiche. Auch bei den DURAN®-Gläsern wird Glas an der Oberfläche teilweise in einen hochoxydierten Zustand umgewandelt. Die organische Komponente geht hier ebenfalls in einen Zustand deutlich höherer Sauerstoffkoordination über.

3.6 ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE

Nach einer umfangreichen Studie mit small-spot XPS wurden weitergehende Analysen mit nichtmonochromatischer Röntgenanregung bei ausgewählten Prüfobjekten durchgeführt. Ziel dieser Analysen war es, über die gleichzeitige Erfassung der Si- und O-Photoelektronen und der Si-K_{LL}- und O-K_{LL}-Augerlinie den zugehörigen Augerparameter bestimmen zu können. Damit sollte bei den beschichteten Glasproben eine nähergehende Charakterisierung ihrer Oberflächen ermöglicht werden.

Die Ergebnisse aus der SS-XPS konnten dabei mit dieser Methodik auf einem zweiten ESCA-Spektrometer qualitativ reproduziert werden.

Als weitere Vergleichssubstanz wurde neben reinem linearen Polydimethylsiloxan ein Methylsilsesquioxan (Silikonharz) bestehend aus trifunktionellen T-Einheiten eingesetzt.

Nach der Kurvenanpassung wurden für jede Probe und Vergleichsprobe und, sofern mehrere Komponenten zugegen waren, auch für jede Komponente die Augerparameter berechnet. Die größten Schwankungen werden bei der silikonisierten Glasprobe beobachtet.



In der folgenden **graphischen Analyse nach dem chemical-state Konzept von Wagner** konnten alle Bestandteile differenziert betrachtet werden. Bei den Darstellungen wird die Tatsache ausgenutzt, daß bei Korrelation der BE und KE von Photo- und Augerlinie sowie ihrer Summe in einem Koordinatensystem die Unterschiede in ihrer relativen Lage größtmöglich gestaltet werden, obwohl sie durch die reine XPS nicht unterschieden werden können. Dabei erhält man interessante Befunde.

- Die chemische Verschiebung der beiden zur Einbrennsilikonisierung eingesetzten Komponenten Glas und PDMS in der silikonisierten Probe war bereits durch XPS festgestellt worden. Im **chemical state plot für Silicium** wird die chemische Umgebung dieser Atome aber erheblich besser beschrieben:

Aus dem Silikonöl ist eine oxydierte, mit hoher Wahrscheinlichkeit kovalent an die Glasmatrix gebundene Substanz geworden, die eine gewisse Ähnlichkeit zur eingesetzten Vergleichssubstanz PMSSO besitzt. Im Beziehungsfeld der Si-O-Verbindungen befindet sich diese Komponente in einer Mittelstellung zwischen hoch (SiO₂) und niedrig (PDMS) oxydierten Verbindungen. Eindrucksvoll ist die Veränderung der Glasunterlage vom typischen Glaszustand (SiO_x) zu einer mit Silicagel oder SiO₂ vergleichbaren Substanz. Daraus leitet sich die Folgerung ab, daß die Glasoberfläche eine Verbindung mit dem Silikon eingegangen ist und dadurch ebenfalls einer Oxidation unterlag.

- Die **chemical-state** Bestimmung für die kombinierte **Analyse der O 1s- und O K_{LL}-**

Linie läßt keine so eindeutige Differenzierung zu. Die Umgebung des Sauerstoffes ist offensichtlich in allen beteiligten Proben und Komponenten sehr ähnlich, eine Feststellung, die auch Wagner [114] traf. Da alle Verbindungen im wesentlichen Siloxanbindungen besitzen, überrascht diese Tatsache nicht. Dennoch ergeben sich für die einzelnen Proben typische, im Koordinatensystem getrennte Felder, die mit den von Wagner zusammengefaßten Daten in Übereinstimmung zu bringen sind.

- Zusätzliche Informationen gewinnt man durch **Korrelation der Bindungsenergien von O 1s- und Si 2p-Linie im Wagnerschen Plot**. (Diese Darstellung ist auch ohne Augerparameteranalyse möglich.) Hiermit konnte bei großer Übereinstimmung mit den Literaturdaten die modifizierte Glaskomponente als anorganische Siliciumoxidverbindung von den organischen Siloxanverbindungen diskriminiert werden.

Subsumierend handelt es sich bei der beschichteten Glasoberfläche also um ein komplexes System aus verschiedenen Lagen von Si-O-Verbindungen.

➡ In einer zusätzlichen Modellstudie wurden silikonisierte Flachglasmuster für **winkelabhängige XPS-Analysen** eingesetzt. Hieraus konnten noch weitergehende Informationen gewonnen werden.

- Bei Aufnahme unter verschiedenen Analysatorwinkeln unterliegen die Verhältnisse der Elemente C, O und Si erkennbaren Abhängigkeiten zueinander. Besonders stark erhöht sich der Kohlenstoffanteil, wenn die gemessenen Photoelektronen nur aus einer flachen Oberflächenschicht stammen. Der Sauerstoffanteil nimmt demgegenüber stark ab. Daraus wird geschlossen, daß das Modell der Beschichtung richtig ist und **keine homogene Glas-Silikon-Mischlage** vorliegt.
- Die gebildeten relativen Atomzahlen waren hohen Schwankungen unterworfen, die im Vergleich aber auch bei den industriell silikonisierten Proben auftraten. Die Silikonbeschichtung muß man sich deswegen als nicht geschlossen und wenig homogen vorstellen.
- Schwer reproduzierbar war auch die winkelabhängige Analyse der Anteile gefitteter Siliciumkomponenten zum Gesamtanteil. Als Beispiel wurde die relative Atomzahl der oxidierten Glasatome aus der Si 2s-Linie bestimmt. Das zusammengefaßte Ergebnis läßt kaum eine Winkelabhängigkeit erkennen, obwohl eine einzelne Probe durchaus eine sichtbare Betonung der organischen Si-Komponente in den oberflächennahen Schichten zeigte.
Auch dieser Befund bestätigt die Theorie eines dünnen Silikonfilmes. Es bestanden deutliche Unterschiede zu den Behältnisgläsern, die eine quantitativ andere Relation der organischen und anorganischen Si-Komponente lieferten.

➡ In der Summe kann festgestellt werden, daß durch die Einbrennsilikonisierung ein Zustand erzeugt wird, der qualitativ nicht so stark von den Ausgangsmaterialien abhängig ist. Glas wird in der obersten Schicht zu einer Art Quarzglas modifiziert, Silikonöl bildet ein zweidimensional verzweigtes Gerüst unter-

schiedlicher Dicke auf dieser oxidierten Matrix.



Die Quantifizierung ergibt erheblich schwankende Ergebnisse. Eine nicht geschlossene, unterschiedlich dick über die Oberfläche verteilte Silikonschicht ist daher anzunehmen.

5 DIREKTPYROLYSE – MASSENSPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNG SILIKONISierter GLÄSER

5.1 ZIELSETZUNG

Nach intensiver Behandlung silikonisierter Gläser mit Lösemitteln bleibt eine dünne Silikonschicht auf der Glasgrenzfläche zurück. Durch Pyrolyse dieser Schicht und Nachweis der entstehenden Fragmente sollte ein spezifischer Nachweis von Polydimethylsiloxan auf diesen Proben geführt werden.

5.1.1 Methodik

Bei der Direktverdampfungs- bzw. Direktpyrolyse-Massenspektroskopie wird die zu untersuchende Substanz direkt in eine Ionenquelle eingebracht und kann dort einer kontrollierten Aufheizung unterzogen werden. Auf diese Weise können Substanzen verdampft oder pyrolysiert, aus verschiedenen Matrices abgetrennt und einer MS-Analyse unterzogen werden. Die Messung kann in einem Mikrotiegel erfolgen oder eine Lösung auf einen Heizdraht eingebracht werden. Auch kleinere Feststoffstücke können analysiert werden.

Die Direktpyrolysetechnik wurde bereits zur Analyse von Polydimethylsiloxan eingesetzt. Ballistrerie et al [116] untersuchten mit dem DP-Verfahren den Pyrolysemechanismus von PDMS und verglichen ihn mit GC-MS- und thermogravimetrischen Daten.

Dieses Verfahren eignet sich zur Spurenanalyse, da die zu untersuchende Substanz direkt in einer Ionisierungsquelle in gasförmigem Zustand anfällt. Daher können auch sehr geringe Mengen einer Substanz detektiert werden. Die üblichen Ionisierungsmodi Elektronenstoß- und chemische Ionisierung sind dabei verfügbar.

Massenspektrometer:	Finnigan MAT TSQ-700
Ionisierung :	El, Ionisierungsspannung 70 eV CI, Reaktand-Gas: Ammoniak
Temperaturprogramm:	80-490° C: 80-250° C mit 100 K/min 250-490° C mit 200 K/min 490° C isotherm für 1 min
scan-Modus	Q3-MS (triple quadrupol)
Aufnahmezeit:	1.1 sec/scan

5.1.2 Material und Probenvorbereitung

A. Silikonöle:

1. Dow Corning 360 Medical Fluid (350 cSt.)
2. Baysilone-Öl-M100 (100 cSt.)

B. Glaspulver:

3. Glaskartusche, silikonisiert mit DC 360 MF, 350 cSt.
4. Glaskartusche, silikonisiert mit DC 360 MF, 350 cSt., 3x mit CH_2Cl_2 extrahiert
5. Glaskartusche, nicht silikonisiert (als Vergleich)

6. Injektions-Vial, silikonisiert mit Baysilone-M 100, 100 cSt.
7. Injektions-Vial, silikonisiert mit Baysilone-M 100, 100 cSt., 3x mit CH_2Cl_2 extrahiert
8. Injektions-Vial, nicht silikonisiert (als Vergleich)

Die Glaspulver wurden unter Anreicherung der inneren Behältnisoberfläche hergestellt:

- Methode A:
- Abschleifen des äußeren Behältnisglases mit einer rotierenden Spezienschleifwalze bis auf eine minimal zu erreichende Restdicke
 - Brechen und Pulverisieren der reduzierten Glaswand
- Methode B:
- Herausschleifen (Abtragen der inneren Behältnisschicht mit einer Diamantschleifscheibe); die Probe fällt hierbei pulverförmig an
- Methode C
- Pulverisieren der Gläser ohne vorherige Abschleif- bzw. Anreicherungsverfahren

Die Glaspulver wurden in Mikrotiegel eingefüllt, die reinen Silikonöle in Lösung (1 mg/ml) gebracht und davon einige Mikroliter auf den Heizdraht verbraucht.

5.2 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

5.2.1 Teil 1: nicht abgetragene Glasproben

Zunächst wurden einige orientierende Versuche mit den verschiedenen Glasproben gemacht. Diese waren nach Methode C hergestellt worden. Jede Probe wurde dabei einmal untersucht.

Zum Vergleich wurden dieselben Analysen mit reinen Silikonölen und leeren Tiegel als Blindwert durchgeführt. Nach den ersten Versuchen wurde festgestellt, daß sich die Arbeitsweise im EI-Modus als wenig geeignet erweist, da die Ionen nur schwer vom Untergrund abzutrennen sind. Es wurde daher weiterhin im CI-Modus analysiert.

Im ersten Untersuchungsblock ergaben sich Hinweise darauf, daß die mit Silikonöl beschichteten und Lösemittel-behandelten Proben einige spezifische Ionen im Massenspektrum lieferten. Die gleichen Ionen traten bei silikonisierten, nicht Lösemittel-behandelten Proben ebenfalls auf. Aus den Spektren der Silikonöl-Vergleichsproben konnte ersehen werden, daß es sich um typische Silikon-Pyrolyseprodukte handelte.

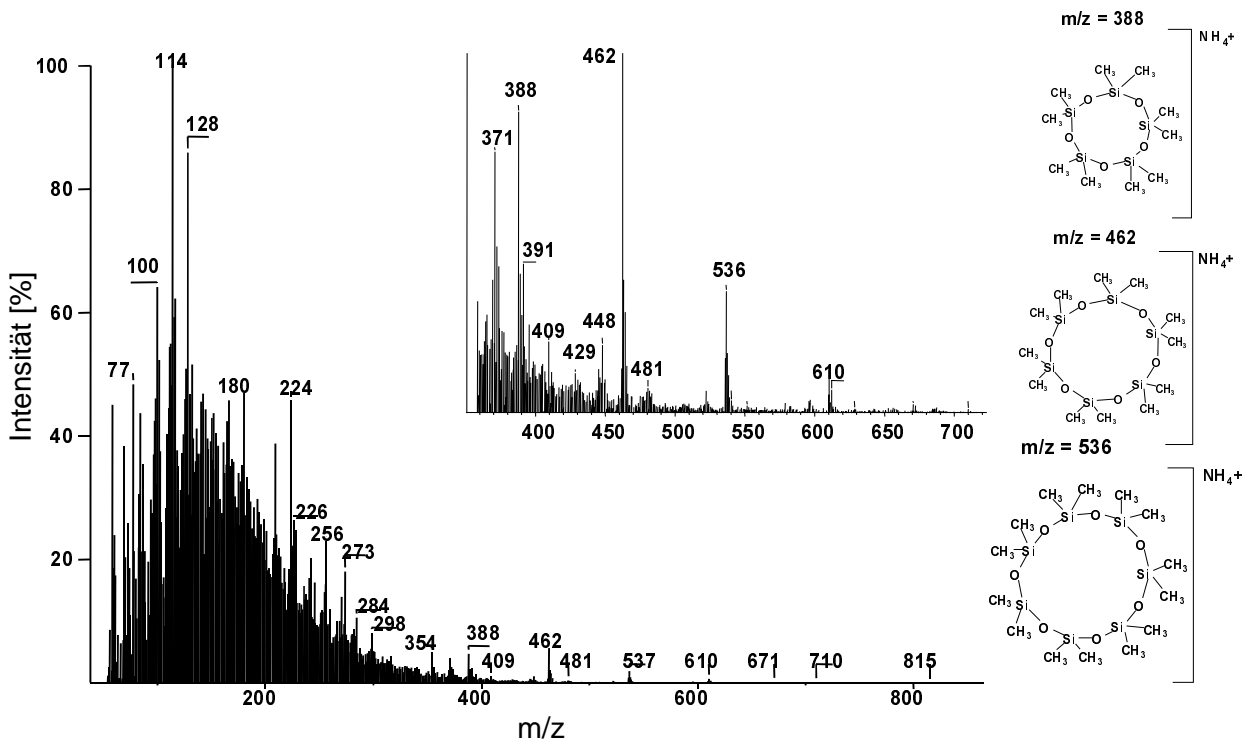


Abb. 41 Direktverdampfungs-Massenspektrum einer silikonisierten, lösemittelbehandelten Glasprobe (Typ B 7, hergestellt nach Methode C). Die Vergrößerung zeigt den Massenbereich zwischen 350 und 700 amu. Rechts sind die Formeln der Massenpeaks bei m/z 388, 462 und 536 dargestellt.

Die detektierten homologen Ionen bei m/z 388, 462, 536, 610 und teilweise 684 lassen sich eindeutig den Ammoniumkomplexen cyclischer Siloxane zuordnen. Diese ringförmigen Moleküle entstehen als Pyrolyseprodukte von Polydimethylsiloxanen (Abb. 41).

5.2.2 Teil 2: nicht pulverisierte Glasstücke

Analoge Versuche mit nicht verriebenen Glasstücken reproduzierten nicht den Befund aus Teil 1. Weitere Versuche wurden daher nicht gemacht.

5.2.3 Teil 3: außen und innen abgetragene Glasproben

Um die Intensität der organischen, cyclischen PDMS-Moleküle im Massenspektrum besser hervorzuheben, wurden weitere Glaspulver nach Methode A und B hergestellt. Von allen wurden Spektren wie in Teil 1 aufgenommen. Zusätzlich wurden wieder leere Tiegel als Blindwerte und nicht silikonisierte Glaspulver gemessen. Jede Probe (Typ 4+5 sowie 7+8) wurde zweimal analysiert.

Als Beispiel sind in Abb. 42 die typischen Spektren für einen Blindwert (leerer Tiegel) und für die aus den Innenflächen von 100 ml Glaskartuschen abgetragenen Glaspulver abgebildet. Bei identischer Skalierung (nur a-c) und Spektrenakkumulation lassen sich keine Unterschiede zwischen den Proben ausmachen. Das zum Vergleich analysierte Silikonöl belegt die Zuordnung der peaks zu Polydimethylsiloxan-Fragmenten.

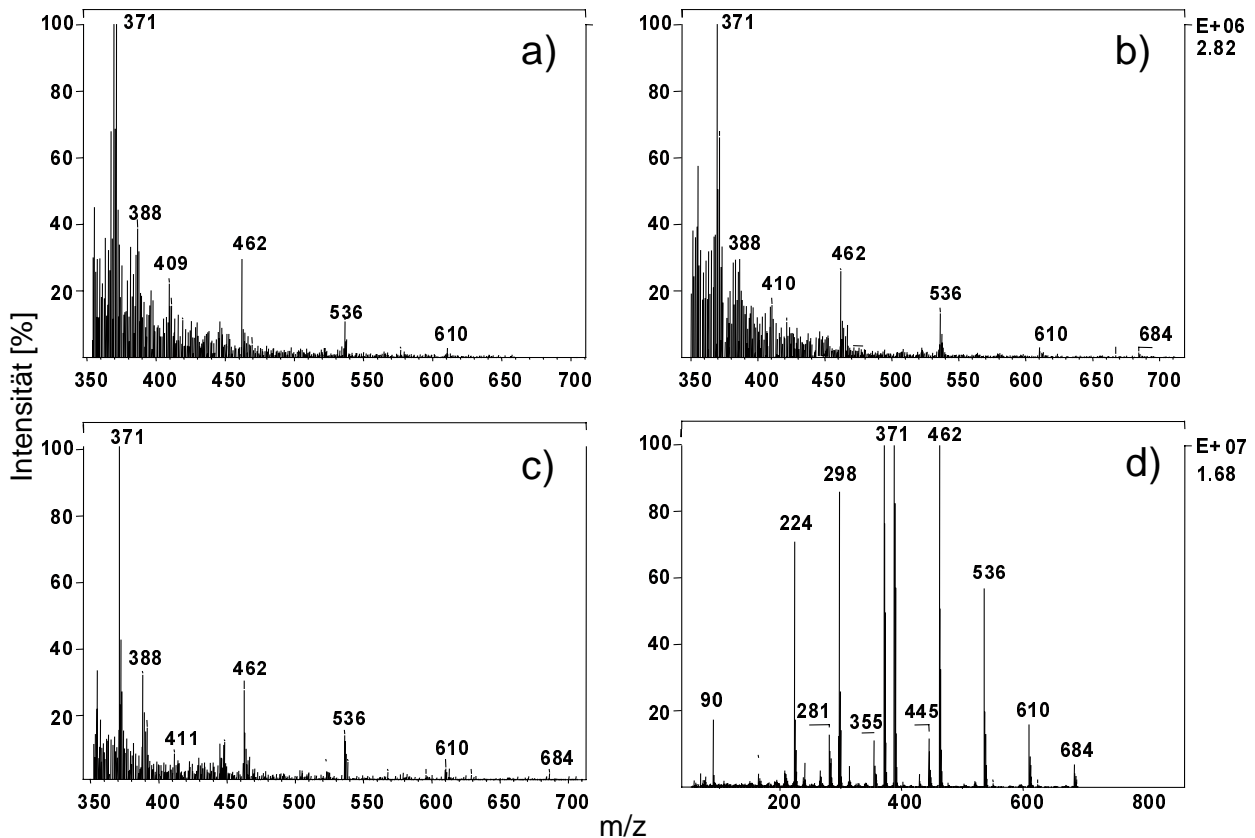


Abb. 42 Direktverdampfungs-Massenspektren silikonisierter und unbehandelter Glasproben
a) silikonisiert, LM-behandelt (Typ: B 4; Methode C)
b) nicht silikonisiert (Typ: B 5; Methode C)
c) Blindwert mit leerem Tiegel
d) Silikonöl (Typ: A 2)

Die typischen Ionen von cyclischen Siloxanen werden in allen Proben nachgewiesen. Es findet sich immer das Peakmuster der homologen Pyrolyseprodukte, auch in den leeren Blindwerttiegeln.

Weiterhin ließen sich keine signifikanten Intensitätsunterschiede dieses Peakmusters zwischen unsilikonisierten und silikonisierten Proben feststellen. Es bestanden auch keine Unterschiede zwischen den Proben 7 und 8 sowie den silikonisierten und nicht extrahierten Proben 3 und 6, die nicht dargestellt sind.

Es muß daraus geschlossen werden, daß die Methodik für den Silikonnachweis auf Gläsern nicht verwendet werden kann. Da auch bei Analyse der Blindwerttiegel (es wurden immer wieder neue eingesetzt) die typischen Ionen detektiert werden, können diese nicht aus der Probe stammen. Vermutlich stammen Sie aus der Ionenquelle selbst. Folgende Ursachen kommen dafür in Frage:

- Da das Massenspektrometer direkt an einen Gaschromatographen gekoppelt ist, besteht die Möglichkeit, daß im Laufe der Zeit durch ausblutende GC-Säulen Silikone in die Ionenquelle eingetragen werden und beim Aufheizen verflüchtigt werden. Siehe dazu auch weitere Literatur [117].
- Eigene Analysen (ca. 20 Läufe), bei denen Silikonöle mit GC getrennt und mit MS identifiziert werden sollten, wurden am gleichen Gerät durchgeführt. Eine

Verschleppung von schwer flüchtigen Silikonbestandteilen in die Ionenquelle ist damit ebenfalls möglich.

- Die Analyse von reinen Silikonölen als Vergleichsproben im Zuge des ersten Analysenblockes kontaminierte die Ionenquelle mit schwer flüchtigen Siloxanen, die bei jedem Aufheizen in geringen Spuren verflüchtigt und detektiert werden.

5.3 ZUSAMMENFASSUNG

Pyrolyse-MS-Experimente silikonisierter und pulverisierter Glaspulver konnten die Anwesenheit von Silikonöl nach der Lösemittelbehandlung der Gläser nicht klar belegen. Neben der anscheinend zu geringen Menge des auf dem Glas verbleibenden Silikons sind die Störungen durch ubiquitär vorhandenes Silikon weitere Gründe dafür, daß eine klare Differenzierung nicht getroffen werden kann. Als Ursachen der störenden Silikone kommen ausblutende GC-Phasen aus dem hier vorgeschalteten GC sowie durch Silikonanalysen selbst eingeschleppte Kontaminationen in Frage.

Für weitere Analysen wurde daher das oberflächensensitive TOF-SIMS-Verfahren eingesetzt und auf die Verwendung der Direktpyrolyse-Technik verzichtet.

6 VERGLEICHENDE UNTERSUCHUNGEN VERSCHIEDENER GLASOBERFLÄCHEN MIT FLUGZEIT-SEKUNDÄRIONEN- MASSENSPEKTROSKOPIE (TOF-SIMS)

6.1 MESSPRINZIP

Bei der Flugzeit-Massenspektroskopie wird die Probenoberfläche mit einem Primärionenstrahl beschossen. Diese Primär-Ionen können nicht in die Probenmatrix eindringen und geben daher ihre Energie an die in der Oberfläche vorhandenen Moleküle bzw. Atome ab. Durch die Energieübertragung werden neben einem großen Anteil an ungeladenen Teilchen geladene Atome bzw. Molekülfragmente, die Sekundärionen, erzeugt.

Die geladenen Teilchen werden beschleunigt und in Flugzeit-Analysator entsprechend ihrem Masse-/Ladungsverhältnis getrennt. Als Ergebnis erhält man das Sekundärionenmassenspektrum, welches ein für die betreffende Oberfläche typisches Muster zeigt.

Aus der Art und Menge der erzeugten Fragmentationen können strukturanalytisch bedeutsame Informationen erhalten werden. Fragmentierungsreaktionen können mit dieser Methodik ebenfalls untersucht werden.

Die Leistungsmerkmale des Meßverfahrens sind einerseits die hohe Oberflächensensitivität und andererseits die sehr geringe Nachweisgrenze. Die Information eines Spektrums wird nur aus der obersten Atomlage erhalten. Zum Nachweis genügt die Anwesenheit einer homogen verteilten Atom- bzw. Molekülanzahl, die ungefähr 1/1000 einer Monolage entspricht. Die laterale Ausdehnung des analysierten Oberflächenbereiches ist gering.

6.2 LITERATUR

Die ersten TOF-SIMS-Anlagen wurden erst vor ca. 15 Jahren entwickelt, aber es wurden seitdem bereits zahlreiche Studien durchgeführt, die sich mit der Analyse von Polydimethylsiloxanen befassen.

Ioannis und Bletsos sowie Benninghoven und Niehuis [118] erarbeiteten zahlreiche Erkenntnisse über das Verhalten von Polysiloxanen bei TOF-SIMS-Analysen.

1987 stellten sie TOF-SIMS-Massenspektren von PDMS, Polystyrol und Polyurethanen im Massenbereich zwischen 500 und 10000 vor. Durch die Präparation auf einer Silberunterlage wurden intakte PDMS-Oligomere bis zu $m/z = 9300$ gefunden, die durch Silberionen kationisiert worden waren. Neben dem Hauptziel, die Oligomerenverteilung darzustellen, wurde von PDMS auch der niedermolekulare Bereich der Fragmentationen zwischen 0 und 500 amu diskutiert. In diesem Niedermassenbereich kommt es zu einer intensiven Fragmentierung, bei der mehrere homologe Ionenreihen gebildet werden und die strukturanalytisch bedeutsam ist. Die Bildung erfolgte nach Bletsos et al. [118] aus Fragmenten, die eine bestimmte Anzahl von Wiederholungseinheiten [m/z 74: $\text{O-Si}(\text{CH}_3)_2$] enthalten durch den Verlust eines H-Atoms, einer oder zwei Methylgruppen sowie formal einer Hydroxy- oder Methoxygruppe. Die postulierten Fragmente sind jedoch eher als Summen- denn als Strukturformeln anzusehen, da häufig mehrere Strukturen möglich sind.

Dieselben Autoren stellten ein Jahr später weitere Ergebnisse aus TOF-SIMS-Analysen über PDMS vor [119]. In diesem Fall waren keine Monolagen, sondern dickere Filme eines quervernetzten Polydimethylsiloxans (Silikongummi) und einer Teflonprobe analysiert worden. Im Bereich der Fragmentionen wurden für dieses Polymer die gleichen Fragmente entdeckt wie auch für rein lineares PDMS [118].

Von Niehuis et al. wurde ein TOF-SIMS-Spektrometer für hochauflösende Massenanalysen konstruiert [120]. Die isotopengenaue Auflösung von linearen und cyclischen peak-clustern bei Polydimethylsiloxan konnte damit erreicht werden.

Eine parallel veröffentlichte weitere Studie von Bletsos et al. [121] beinhaltet die systematische Analyse von Polystyrolpolymeren und den Versuch einer Bestimmung von Molekulargewichtsverteilungen. Im Vergleich mit klassischen Methoden wie GPC und NMR konnte dabei eine gute Übereinstimmung erzielt werden.

Der direkte Vergleich mit anderen Oligomeren-differenzierenden Methoden wie der superkritischen Fluidchromatographie (SFC) [122] zeigt übereinstimmende Ergebnisse bis zu einer Masse von ca. 3000 amu.

Zhuang et al. [123] bestimmten bei Polyurethan-PDMS Copolymeren mit TOF-SIMS die Verteilung der PDMS-Segmentlängen an der Oberfläche.

Die Differenzierung von Dimethylsiloxanpolymeren mit unterschiedlichen Endgruppen durch Flugzeit-Sekundärionenmassenspektroskopie gelang bei einer Untersuchung von Dong et al. [124]. Fragmentionen im Bereich von 0-500 amu und Oligomerenmuster im Hochmassenbereich lieferten dabei gleichermaßen wesentliche Unterscheidungskriterien zwischen Dimethyl-, Hydromethyl- und Phenylmethylpolysiloxanen. In einer weiteren Studie wurde von Dong et al. [125] der Fragmentierungsmechanismus unter TOF-SIMS-Bedingungen bei PDMS mit verschiedenen Endgruppen untersucht. Die grundsätzlichen Muster blieben von der Endgruppe unbeeinflusst, der Mechanismus wurde mit der thermischen Pyrolyse verglichen und für ähnlich befunden.

Den Einsatz von TOF-SIMS zur Analyse von Isolator-Oberflächen bearbeiteten Lub et al. [126]

Im Vergleich mit anderen MS-Methoden wurden dabei auch unbehandelte und silanisierte Glasoberflächen analysiert.

Neben diesen methodischen Arbeiten wird TOF-SIMS auch zur Lösung von speziellen Problemen eingesetzt. In der Flachglas-Industrie werden Gummisauger zum Transport von Glasplatten verwendet. Beim Stapeln der Glasplatten werden Papiere zwischengelegt, damit die Gläser sich besser voneinander trennen lassen. Im Falle des Transports mit Sauggummis entstehen oft Saugknopf-Marken, bei Papier entstehen kaum sichtbare Papierflecken auf den Oberflächen der Gläser. Diese Oberflächenverunreinigungen können Verarbeitungsprobleme der Gläser z.B. bei Oberflächenbeschichtungen verursachen. Hattori [127] konnte die Identität dieser Spurenkontaminationen mit TOF-SIMS nachweisen und ihre Zusammensetzung näher charakterisieren.

Morra et al. [92] setzten die klassische SIMS (Quadrupol-Analysator) neben XPS und Kontaktwinkelmessungen an, um oxidativ veränderte Polydimethylsiloxan-Oberflächen zu charakterisieren. Die positiven und negativen SIMS-Spektren zeigten die Anreicherung von oxidierten Siliciumverbindungen in den obersten Schichten nach ^{18}O - und ^{16}O -Plasmabehandlung. Zur Auswertung wurden auch relative peak-Intensitäten verschiedener Fragmente eingesetzt.

Daiser und MacKay [128] entwickelten eine Methode, mit der die durch Primärstrahlung (Ionen oder Laser) desorbierten Moleküle mit einem weiteren Laser unter Abspaltung von Elektronen photoionisiert (ähnlich XPS) und anschließend einer TOF-Massenanalyse zugeführt werden können. Das als SPI-SALI (**s**ingle **p**hoton **i**onization **s**urface **a**nalysis by **l**aser **i**onization) bezeichnete Verfahren zeigte am Beispiel von Polydimethylsiloxan, daß insbesondere die Wiederholungseinheit des Polymers sowie seine Vielfachen bei SIMS-Analysen als Neutralteilchen gebildet werden und damit unsichtbar sind.

6.3 MATERIAL UND METHODEN

Es wurden fünf verschiedene Proben für die vergleichenden Untersuchungen präpariert. Es handelte sich dabei um die gleichen Probentypen, die auch für die SS-XPS und XPS/AES-Messungen verwendet wurden.

6.3.1 Untersuchungsgut

- 1.) Injektionsvial aus Schott-Rohrglas (Fiolax[®]), nicht silikonisiert
- 2.) Injektionsvial aus Schott-Rohrglas (Fiolax[®]), silikonisiert
- 3.) Injektionsvial aus Schott-Rohrglas (Fiolax[®]), silikonisiert, 2 h bei 600° C erhitzt.
- 4.) Injektionsvial aus Schott-Rohrglas (Fiolax[®]), nicht silikonisiert
+ kalt präparierte Monolage aus Polydimethylsiloxan (MD_xM)
- 5.) Silikonöl: Baysilone M-100 (Viskosität: 100 cSt.) zur Präparation von 4.)

6.3.2 Probenvorbereitung

Alle Glasproben wurden aus authentischen Produktionschargen gezogen.

Die Silikonisierung der Behältnisse für die Proben 2 und 3 erfolgte aus wäßriger Emulsion mit anschließender Heißluftsterilisation bzw. -vulkanisation (= Einbrennsilikonisierung).

Für die Silikonisierung wurde eine kommerzielle Silikonölemulsionen (Baysilone Ölemulsion-H) eingesetzt. Die Hitzebehandlung erfolgte anschließend für 15 min bei 320° C in einem Heißlufttunnel.

Die Glasproben 1-3 wurden zunächst auf passende Analysengröße geschnitten und dann für 3 h mit Toluol am Rückfluß erhitzt. Nach Abfiltrieren und mehrfachem Spülen mit Toluol wurden die Proben anschließend bei Raumtemperatur getrocknet.

Die Präparation der Vergleichsprobe 4 aus Silikonöl erfolgte durch Lösen des Öls 5 in Toluol p.A. in einer Konzentration von 1 mg/ml. Davon wurden 1-2 µl auf einer Fläche von 100 mm² verteilt und das Lösemittel bei Raumtemperatur verdampft.

6.3.3 Methodik

Die Spektren wurden auf einer TOF-SIMS-Anlage mit TRIFT-I-Spektrometer der Fa Ch. Evens & Assoc. aufgenommen.

Die Spektren wurden in einem Bereich zwischen 0 und 1000 amu registriert.

Der Primärionenbeschuss erfolgte mit Ga^+ -Ionen (15 keV gebunched) mit einer maximalen Intensität von 0.5 nA. Die Wiederholungsrate (repetition rate) beträgt 10 kHz.

Zur Kompensation der statischen Probenaufladung wurden niederenergetische Elektronen einer Energie von <20 eV zwischen den Primärpulsen eingeschossen.

Die massenspektrometrische Detektion erfolgte mit Micro-Channelplates (Chevron-Anordnung). Dazu wurde eine Extraktionsspannung von 3 kV und eine Nachbeschleunigungsspannung von 5 kV eingesetzt.

Das analysierte Probenareal war $65\text{ }\mu\text{m} \times 65\text{ }\mu\text{m}$ groß. Die Probenpräparation vor der Messung erfolgte durch Abdeckung der Probenstücke mit einem wabenförmigen Metallgitter. Ansonsten wurde keine weitere Vorbehandlung durchgeführt.

6.4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

6.4.1 Qualitativer Spektrenvergleich

Den detektierten Ionen wurden unter Berücksichtigung von Literatur [118,119] mögliche Formelzeichen zugewiesen. Diese haben überwiegend Summenformel-Charakter. Berücksichtigt wurden nur die signifikanten Ionen.

Von jedem Probentyp wurden mindestens zwei Spektren an zwei unterschiedlichen Probenpositionen aufgenommen.

Die beiden silikonisierten Glasproben zeigen gegenüber der unbehandelten und der silikonisierten, hochoberflächigen Probe zahlreiche Massenpeaks, die typisch für die bei TOF-SIMS entstehenden Fragmentionen von Polydimethylsiloxan sind. Die typischen Ionen m/z 43, 57, 58 und 413 treten jedoch auch auf den ansonsten silikonfreien Glasoberflächen der Proben 1 und 3 auf. Ihre Herkunft geht wahrscheinlich auf Verunreinigungen zurück.

m/z	Formel	nicht silikonisiert	silikonisiert, 600° C	einbrenn- silikonisiert	kalt silikonisiert
1,2,3	$^1\text{H}, ^2\text{H}, ^3\text{H}$	x	x	x	x
11	^{11}B	x	x	x	x
12,13,14	$^{12}\text{C}, ^{13}\text{C}, ^{14}\text{C}$	x	x	x	x
15	CH_3	x	x	x	x
23,24	$^{23}\text{Na}, ^{24}\text{Na}$	x	x	x	x
27	^{27}Al	x	x	x	x
28,29,30	$^{28}\text{Si}, ^{29}\text{Si}, ^{30}\text{Si}$	x	x	x	x
39	^{39}K	x	x	x	x
40	$\text{Ar}, ^{40}\text{Ca}$	x	x	x	x
43	$\text{Si}(\text{CH}_3)[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2]n^+$	x	x	x	x
117	$(n = 0, 1, 2, 3, 4, 5)$	n.n	n.n	x	x
191		n.n	n.n	x	x
265		n.n	n.n	x	x
339		n.n	n.n	x	x
413		x	x	x	x
45	SiOH^+	x	x	x	x
57	$\text{CH}_2\text{SiCH}_3[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2]n^+$	x	x	x	x
131	$(n = 0, 1, 2, 3, 4)$	n.n	n.n	x	x
205		n.n	n.n	x	x
279		n.n	n.n	x	x
353		n.n	n.n	x	x
58	$\text{Si}(\text{CH}_3)_2^+$	x	x	x	x
59	$\text{Si}(\text{CH}_3)\text{O}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]n^+$	n.n	n.n	x	x
133	$(n = 0, 1, 2, 3, 4, 5)$	n.n	n.n	x	x
207		n.n	n.n	x	x
281		n.n	n.n	x	x
355		n.n	n.n	x	x
429		n.n	n.n	x	x
69	unbekannt $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$	x	x	x	x
73	$\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{O}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]n^+$	n.n	n.n	x	x
147	$(n = 0, 1, 2, 3, 4)$	n.n	n.n	x	x
221		n.n	n.n	x	x
295		n.n	n.n	x	x
369		n.n	n.n	x	x
74	$[\text{Si}(\text{CH}_3)_2]n^+$	n.n	n.n	x	x
148	$(n = 1, 2, 3)$	n.n	n.n	x	x
222		n.n	n.n	x	x
75	$[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]n\text{-Si}(\text{CH}_3)_2\text{OH}^+$	n.n	n.n	x	x
149	$(n = 0, 1, 2, 3)$	n.n	n.n	x	x
223		n.n	n.n	x	x
297		n.n	n.n	x	n.n
87	SiOCH_3^+	n.n	n.n	x	x
89	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3^+$	n.n	n.n	x	x
103	$(\text{SiO})_2\text{CH}_3^+$	n.n	n.n	x	x
177	$[\text{CH}_3\text{SiO}]_3^+$	n.n	n.n	x	x
193	$(\text{CH})_{n-3}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]O^+$	n.n	n.n	x	x
267	$(n = 3, 4, 5)$	n.n	n.n	x	x
341		n.n	n.n	x	x

Tab. 19

Zusammenstellung der Massenpeaks verschiedener Glasproben (x=detektiert; n.n.= nicht nachgewiesen)

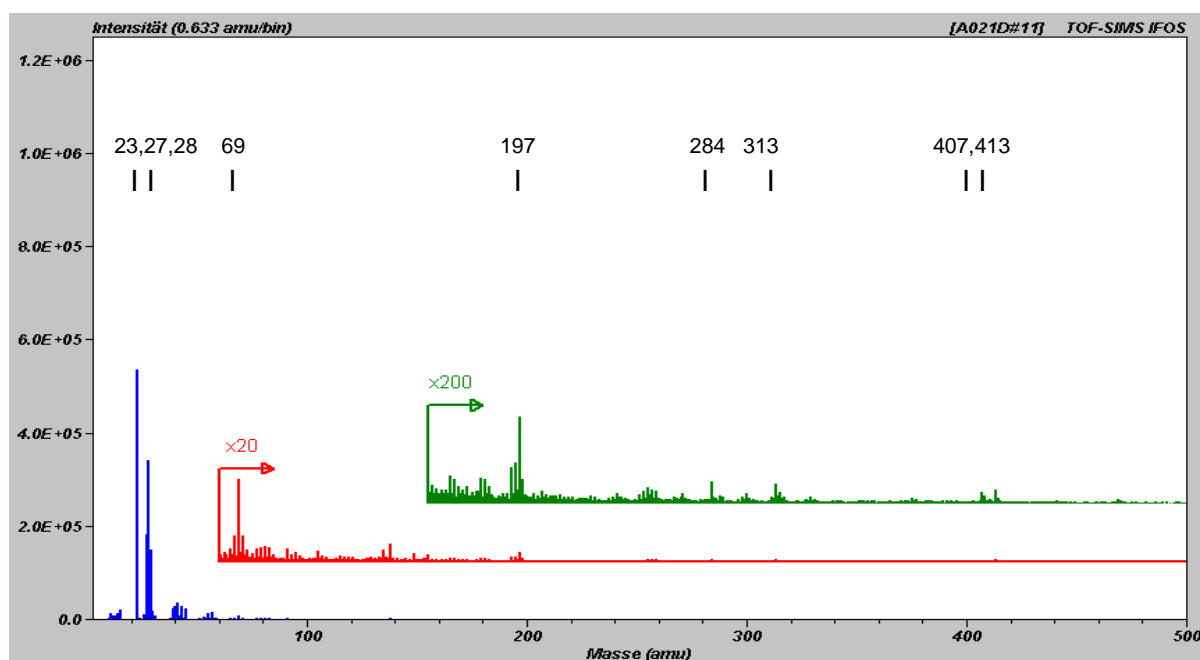


Abb. 43 TOF-SIMS-Übersichtsspektrum der unbehandelten Glasprobe (1)

Das Spektrum der unbehandelten Glasprobe zeigt Abb. 43. Neben den Ionen der Elemente Natrium, Aluminium und Silicium im niedrigen Massenbereich sieht man in den vergrößerten Spektrenausschnitten einige Ionen von geringer Intensität, die von organischen Oberflächenverunreinigungen verursacht werden. Diese sind auch der Grund für die Randwinkelbildung auch auf unbeschichteten Gläsern (1.4.7).

Mit ESCA wurden auf diesen Proben in der obersten Schicht bis zu 20% Kohlenstoff gefunden. Es sind die genannten Verunreinigungen, die mit XPS detektiert werden und von TOF-SIMS gleichermaßen erfasst werden. Sie können allgemein als $C_xH_yO_z$ -Verbindungen beschrieben werden.

Bis auf Probe 4 wurden alle Proben analog zur silikonisierten Probe 2 mit siedendem Toluol behandelt. Es handelt sich daher bei den unbekannten Substanzen um Stoffe von mehr hydrophiler Natur, da sie in Toluol unlöslich sind.

Die silikonisierte Probe (Abb. 44) zeigt ein völlig verändertes Bild. Im höheren Massenbereich sind zahlreiche peak-cluster zu erkennen, die von typischen Fragmenten des adsorbierten Polydimethylsiloxans gebildet werden. Diese Ionencluster pflanzen sich bis in einen Bereich von m/z 500 fort und werden in Richtung der höheren Massen immer schwächer. Die wichtigsten Ionen sind entsprechend gekennzeichnet.

Wie auch bei der unbehandelten Glasprobe sieht man die peaks der Elemente ^{23}Na , ^{27}Al und ^{28}Si und auch die sich überlagernden Signale von K, Ca und der Ar-Primärionen bei m/z 39/40. Allerdings ist deren Intensität geringer als bei reinem Glas.

Qualitativer Spektrenvergleich

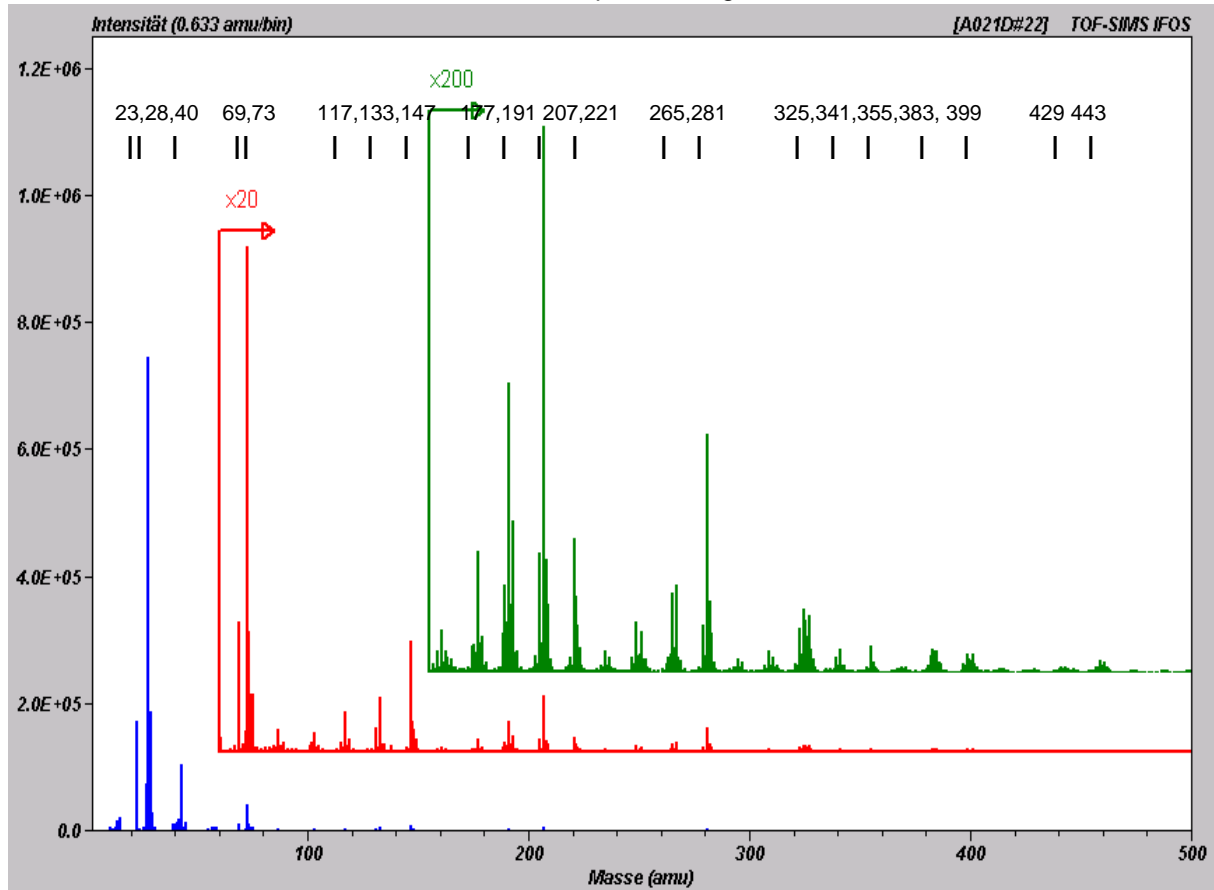


Abb. 44 TOF-SIMS-Übersichtsspektrum der silikonisierten Glasprobe (2)

Die Spektren der Probe 2 zeigen eindeutig, daß auf der Oberfläche von einbrennsilikonisierten Glasproben PDMS anwesend ist und durch siedendes Toluol nicht entfernt wird. In Kapitel 2.5.5 wurden mit XPS die Photoelektronen des Valenzbandes dieser Probe untersucht und festgestellt, daß es vom Valenzband reinen Silikonöls qualitativ nicht zu unterscheiden war. Ebenso wurde bei allen XPS-Spektren dieser Probe ein Mischcharakter zwischen Glas und Silikon festgestellt. Die TOF-SIMS-Spektren unterstützen diese Ergebnisse.

Bei einer der Proben wurden nur sehr schwache Silikon-Fragmente nachgewiesen. Dies beruht wahrscheinlich auf der geringen Homogenität der Silikonlage, die bereits in den ESCA-Experimenten festgestellt wurde. Bei der geringen Ausdehnung des untersuchten Bereiches ist es durchaus vorstellbar, daß hier eine Stelle analysiert wurde, auf der kaum Silikon auflag.

Ein ähnliches Bild wie Probe 1 zeigt Probe 3. Neben den Glaselementen im niedrigen Bereich (hier wird relativ viel Natrium detektiert) sind jedoch kaum andere Ionen zu identifizieren. Silikontypische Massenfragmente werden nicht detektiert.

Im Vergleich mit der unbehandelten Glasprobe ist zu erkennen, wie organische Verunreinigungen auf der Glasoberfläche verbrannt wurden, da deren Anteil geringer geworden ist. Selbst bei starker Vergrößerung sind nur geringste Spuren nachzuweisen.

Daraus ist abzuleiten, daß die eingebrannte Silikonschicht auf der Oberfläche durch die Hitzebehandlung vollständig entfernt wurde und die Probenoberfläche nunmehr fast frei von organischen Verunreinigungen ist. Der Befund deckt sich auch mit dem bei den SS-XPS-

Analysen stark verringerten prozentualen Kohlenstoffanteil auf einem Teil der hitzebehandelten Glasproben (siehe 2.5.2).

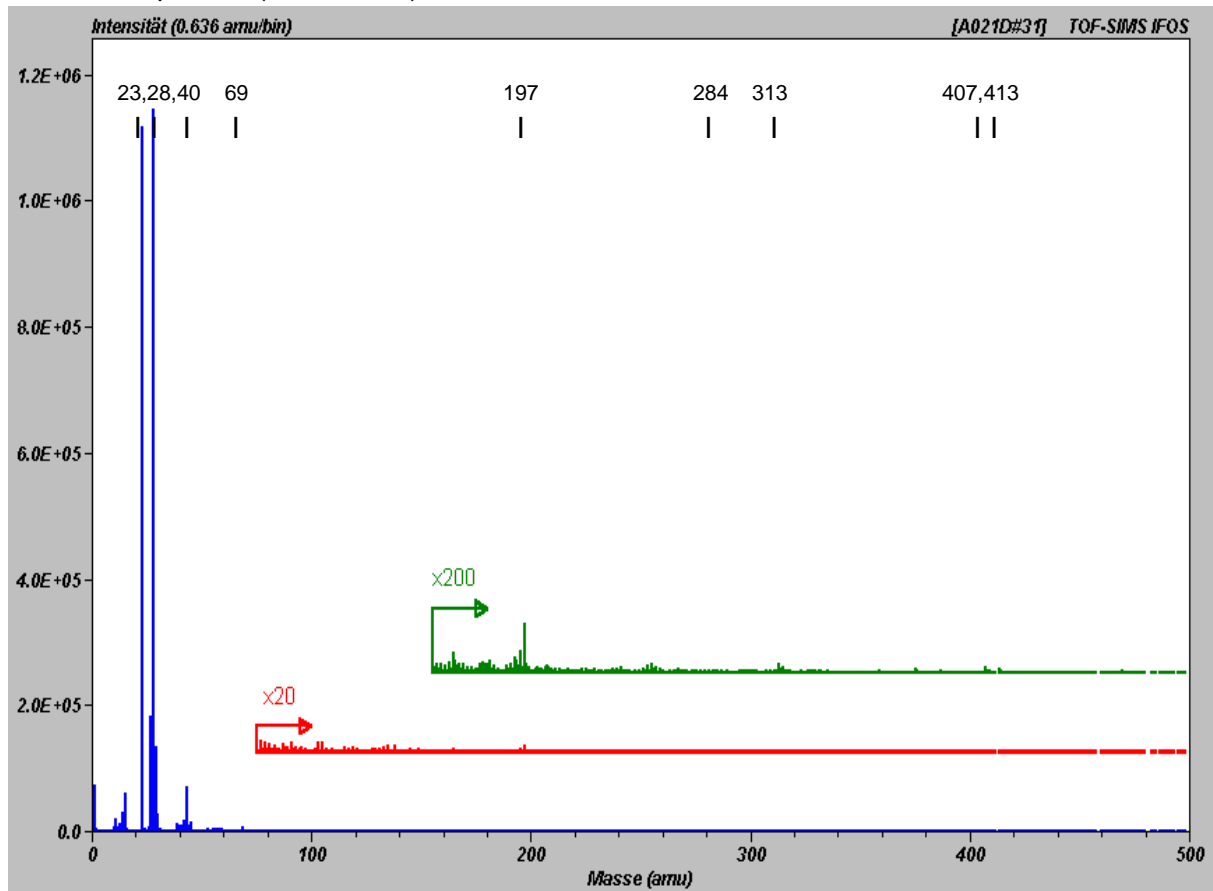


Abb. 45 TOF-SIMS-Übersichtsspektrum der silikonisierten, hocherhitzten Glasprobe (3)

Als Vergleichsprobe wurde auch eine kalt präparierte Monolage von PDMS auf Glas untersucht, um chemische Veränderungen des Silikonöls durch die Einbrennsilikonisierung aus dem Fragmentierungsmuster abzulesen zu können.

Das Spektrum einer typischen Probe dieses Typs zeigt Abb. 46. Im Überblick sind hier dieselben typischen Signale der Fragmentierungsprodukte von Polydimethylsiloxan zu erkennen wie bei der Probe 2. Allerdings ergeben sich einige Unterschiede bezüglich der relativen Intensitäten von einzelnen peaks.

Auffallend ist, daß die bei Probe 2 gut sichtbaren peaks bei m/z 87 und 103 nicht mehr zu erkennen sind. Die Intensität der peaks bei m/z 221 und 147 gegenüber dem jeweiligen nächstniedrigeren Massenpeaks ist erheblich stärker als bei der einbrennsilikonisierten Probe 2. In analoger Weise zeigen sich die peaks m/z 341 und m/z 355 intensiver gegenüber dem stärksten Signal in dieser Serie bei m/z 325.

Intensive Massenpeaks bei anderen Massenzahlen als bei Probe 2 sind hier nicht zu erkennen. Einige zusätzlich auftretende Ionen finden sich auch im Spektrum der Probe 1 und sind daher nicht Silikon-typisch.

Weiterhin fällt in den Spektren beider silikonisierten Glasproben der peak bei m/z 73 als eines der intensivsten Silikon-Fragmente auf.

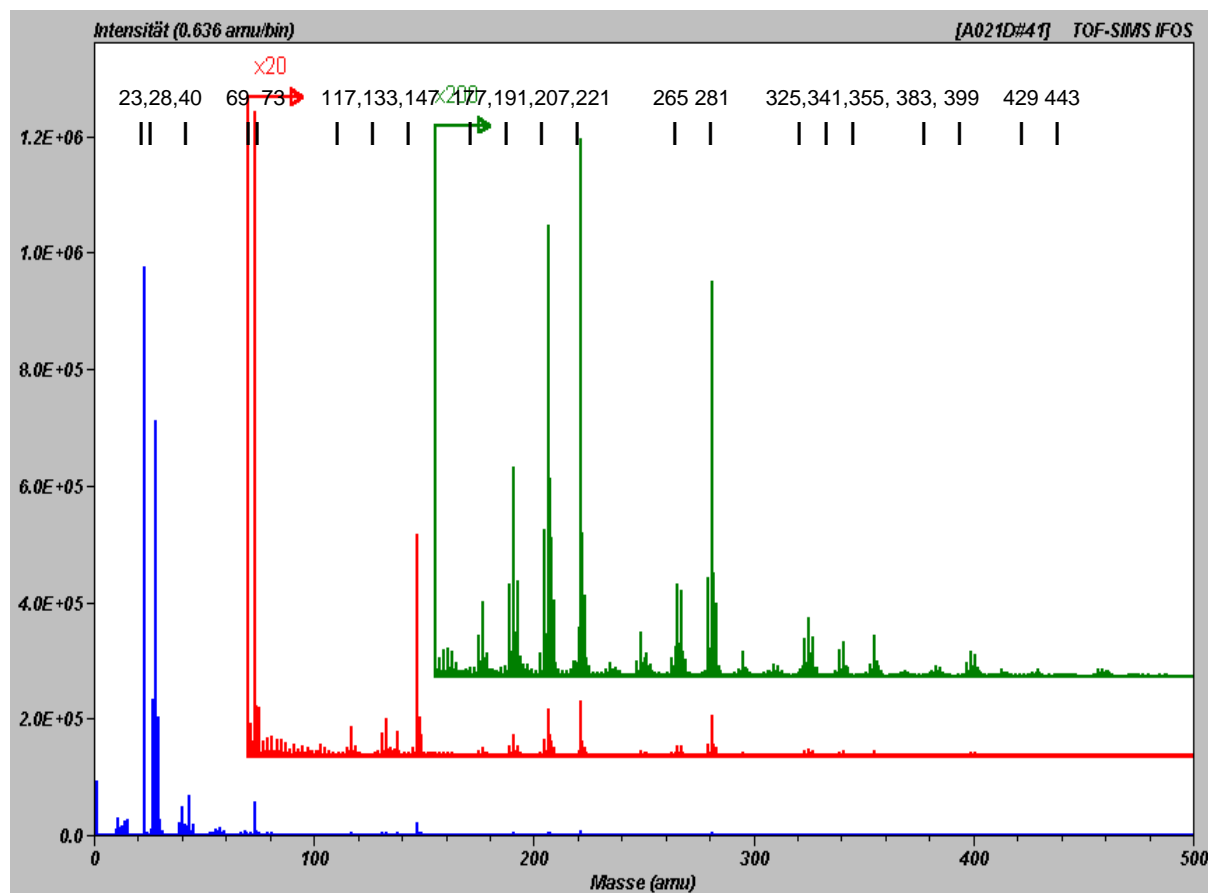


Abb. 46 TOF-SIMS-Übersichtsspektrum der Glasprobe mit kalt präparierter Silikonmonolage

Obwohl auf den kalt und warm silikonisierten Glasproben (Typ 2 und 4) grundsätzlich die gleichen Ionen zu finden sind, gibt es dennoch einige deutliche Unterschiede hinsichtlich ihrer relativen Intensität, die sich aus den Spektren ablesen und berechnen lässt.

6.4.2 Betrachtung einzelner Spektrenausschnitte

In der vergrößerten Darstellung lassen sich die Unterschiede der einzelnen Proben besser beobachten. Die Massenspektren wurden in vier Bereiche unterteilt und jeweils in der gleichen Skalierung dargestellt.

Bereich 1:	m/z	0-75	Glas-Ionen, Elemente, funktionelle Gruppen
Bereich 2:	m/z	75-155	kurzkettige Silikonfragmente
Bereich 3:	m/z	155-300	mittelkettige Silikonfragmente
Bereich 4:	m/z	300-300	längerkettige Silikonfragmente

Abb. 47 zeigt den Bereich 1 aller Proben. Im Spektrum der unbehandelten Glasprobe (Abb. 47a) dominieren die Massenpeaks des Na(23), Al(27) und Si(28,29). Die Elemente K, Ar und Ca sind bei m/z 39+40 zu finden. Weiterhin werden noch Methylgruppen und Protonen (H^+) detektiert.

Bei der silikonisierten Glasprobe (Abb. 47b) tauchen neue Massenpeaks auf. Die Ionen m/z 43 und m/z 73 können dem $\text{Si}(\text{CH}_3)^+$ -Ion respektive der dehydrogenierten Wiederholungseinheit $\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{O}^+$ zugeordnet werden. Das positive Ion der Trimethylsilyl-Endgruppe $\text{Si}(\text{CH}_3)_3^+$ wird allerdings ebenfalls bei m/z 73 detektiert. Die Herkunft wird in der Literatur unterschiedlich eingestuft. Viele Autoren ordnen das Ion der Endgruppe zu. Da aber in den hier analysierten Silikontypen nur wenige Endgruppen neben sehr zahlreichen mittelständigen Gruppen zu finden sind, ist es unwahrscheinlich, daß das starke Signal allein von der Trimethylsilylgruppe verursacht wird. Der Theorie von Bletsos et al. (m/z 73 = $\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{O}^+$) [118] wird daher hier der Vorzug gegeben.

Die Natrium- und Aluminiumlinien sind bei der einbrennsilikonisierten Probe schwächer als bei der unbehandelten Glasoberfläche.

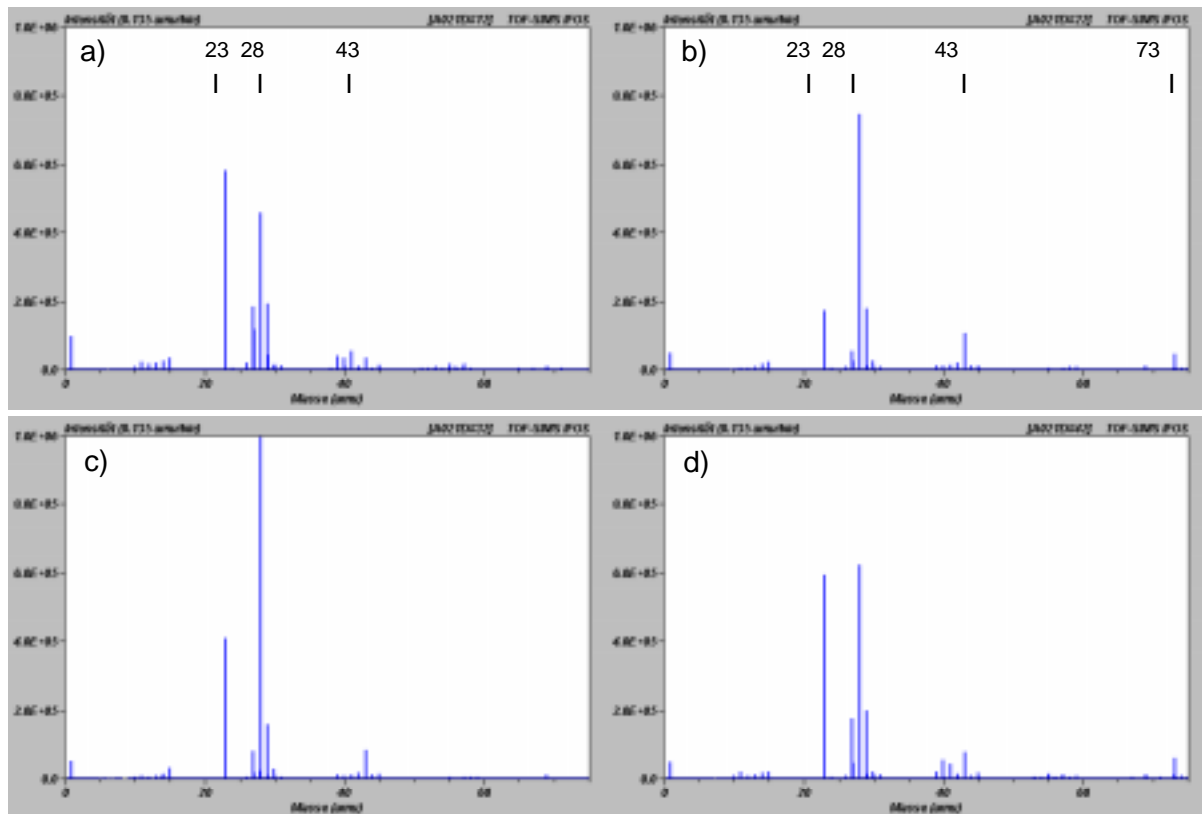


Abb. 47 TOF-SIMS-Spektren von vier Glasproben im Bereich zwischen 0 und 75 amu
a) unbehandelt; b) einbrennsilikonisiert c) silikonisiert,hocherhitzt; d) Glas + Silikon

Die hocherhitzte Probe zeigt in diesem Bereich allgemein eine kleinere Anzahl von detektierten Fragmenten. Der peak bei m/z 43 ist noch vorhanden. Er wird bei Silikonen dem SiCH_3 -Fragment zugeordnet. Da es unwahrscheinlich ist, daß noch Reste niedermolekularer Organosiliciumverbindungen anwesend sind, ist die Bildung eines solchen Fragmentes aus Silicium des Glases und zufällig anwesenden Kohlenwasserstoffresten unter den Bedingungen der TOF-SIMS-Analyse wahrscheinlicher. Der Massenpeak kann aber auch von einer $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ -Verbindung oder aus einem Metalloxid-Fragment des Glases (z.B. Al-O^+) stammen.

Probe 4 (Abb. 47 d) mit kalter PDMS-Lage ähnelt stark der einbrennsilikonisierten Probe 2. Deutlich erkennbar ist auch wieder das Signal m/z 73 der Siloxan-Wiederholungseinheit bzw. Endgruppe.

Aus den Spektren der unbehandelten und der silikonisierten, hocherhitzten Probe lassen sich kaum wesentliche Aussagen treffen. Die Gegenüberstellung der Massenbereiche 2-4 (s.o.) für diese beiden Probentypen zeigt jedoch in allen Spektrenbereichen, wie durch die Temperaturbehandlung der silikonisierten Probe nicht nur das Silikon entfernt wurde, sondern auch insgesamt die Menge an detektierbaren Substanzen geringer als im Ausgangszustand ist.

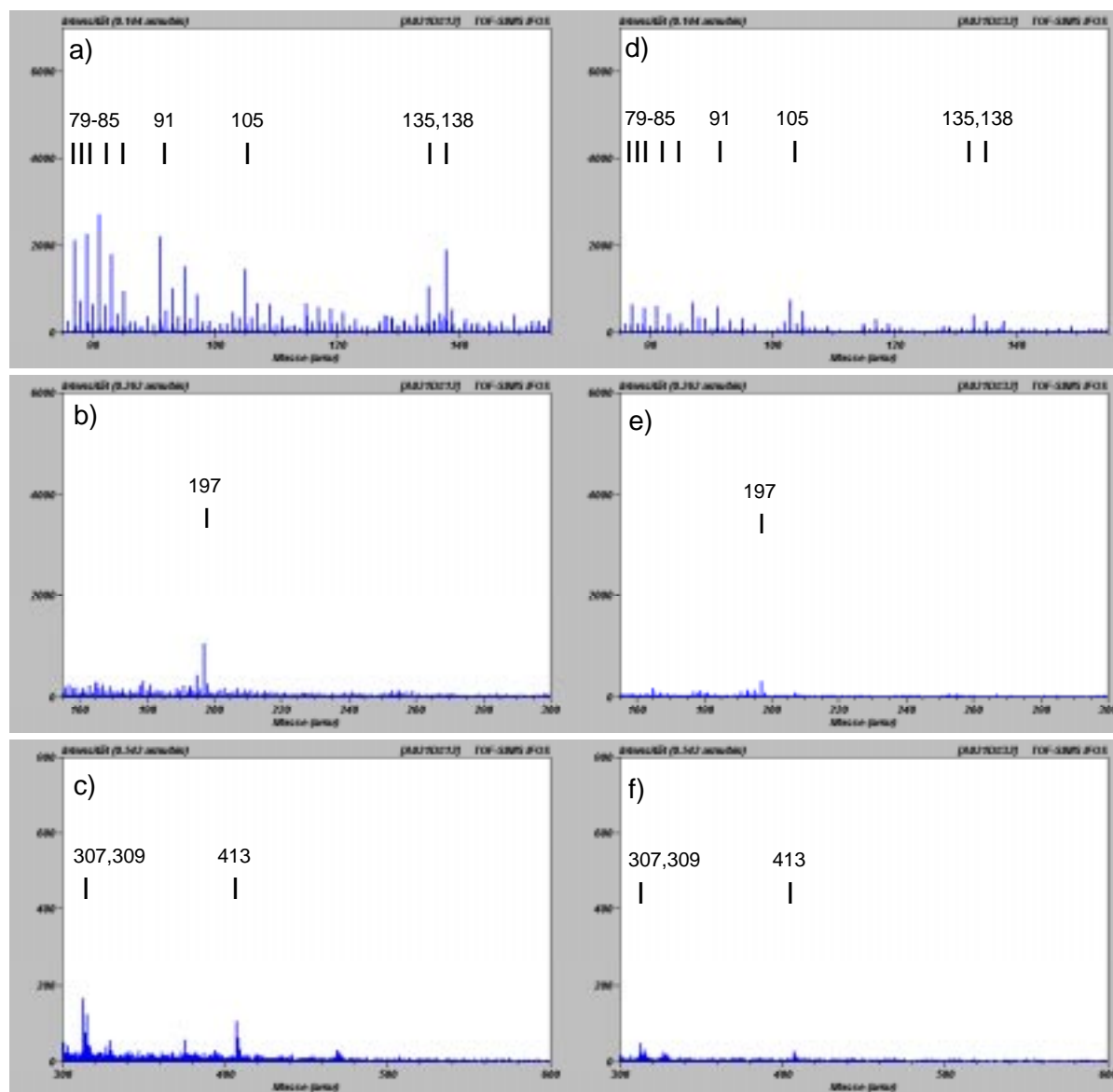


Abb. 48 TOF-SIMS-Spektren der silikonfreien Glasproben im Bereich 2-4
oben: 75 –155; Mitte:155-300; unten: 300-600
links: unbehandelt; rechts: silikonisiert und hocherhitzt

Die Identität der noch gut erkennbaren peaks im Bereich 2 bei m/z 77, 79, 81 und 83 und weiterer peaks ist unbekannt, auch sie wurden durch die Hitzebehandlung nur teilweise entfernt (Abb. 48a+d). Es handelt sich hier ebenfalls um unbekannte Kohlenwasserstoffe der allgemeinen Formel $C_xH_yO_z$.

Im Bereich 3 wurden keine interpretierbaren Ionen detektiert (Abb. 48 b+e).

Die bereits oben erwähnten Verunreinigungen bei m/z 317, 319 sowie bei 413 treten auch in der hochohitzen Probe auf (Abb. 48 c+f).

Offensichtlich sind die zugrundeliegenden Substanzen nicht nur gegen lipophile Lösemittel, sondern auch gegen hohe Temperaturen resistent.

Interessant ist der Vergleich zwischen den kalt und heiß silikonisierten Glasproben, der in Abb. 49 gezeigt wird. In den Spektren lassen sich die bereits erwähnten Intensitätsunterschiede einzelner peaks gut erkennen. Betrachtet wurde dafür jedoch nicht die absolute, sondern die relative Peakintensität in bezug auf die benachbart liegenden Massenpeaks.

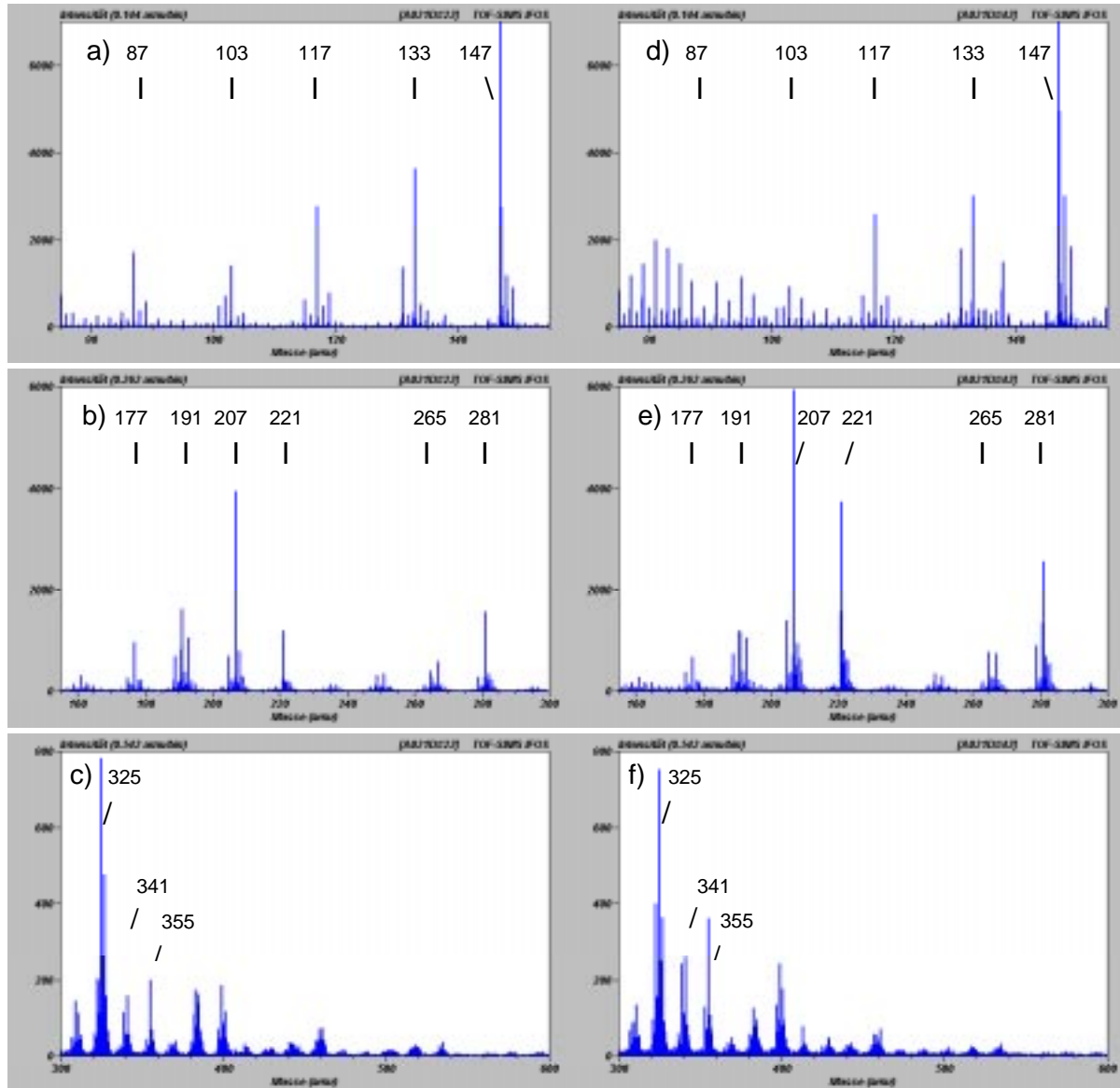


Abb. 49 TOF-SIMS Spektren silikonisierter Glasproben im Bereich 2-4; oben: 75–155; Mitte: 155–300; unten 300–600 (links: einbrennsilikonisiert; rechts: kalt silikonisiert)

Im Bereich 2 fallen bei der einbrennsilikonisierten Probe die beiden deutlich ausgeprägten peaks bei m/z 87 und 103 auf (Abb. 49a). In der kalt silikonisierten Probe sind diese Massensignale schwächer ausgeprägt. Es befinden sich in diesem Bereich außerdem einige weitere

Massenpeaks (z.B. m/z 138), die auch im Spektrum der unbehandelten Probe (Abb. 49 a) auftauchen und daher Verunreinigungen zuzuschreiben sind.

Bei m/z 87 und m/z 103 handelt es sich um die Fragmente der Strukturen $\text{CH}_3\text{-Si-O-Si-O}^+$ und dem daraus vermutlich unter Abspaltung eines Sauerstoffatoms entstehenden Ion $\text{CH}_3\text{Si-O-Si}^+$. Die Diskussion der Herkunft dieser Fragmente folgt unten.

Die Intensität der zu höheren Massen folgenden Ionen m/z 117 und m/z 133 tritt bei der einbrennsilikonisierten Probe (Abb. 49a) gegenüber dem intensivsten Ion dieser Gruppe bei m/z 147 stärker zu Tage, da sich das letztgenannte Fragment in seiner Intensität verringert hat.

Die mittleren Spektren in Abb. 49 zeigen die Ionen-Cluster des Bereiches 3. Hier erkennt man die deutlich stärkere Intensität des Massenpeaks m/z 221 gegenüber dem vorstehenden peak bei m/z 207. Die Fragmente m/z 177 und 191 sind gegenüber m/z 207 stärker betont.

In den unteren Darstellungen sieht man die peak-Gruppe zwischen 300 und 400 amu vergrößert dargestellt. Bei der einbrennsilikonisierten Probe ist die Intensität der Massenpeaks bei m/z 341 und m/z 355 relativ zu m/z 325 verringert.

6.4.3 Relative integrale Intensitäten ausgewählter Massenpeaks zur Strukturanalyse

Die relativen peak-Intensitäten wurden durch Integration der jeweiligen peaks in den Spektren berechnet und in Abb. 50 dargestellt.

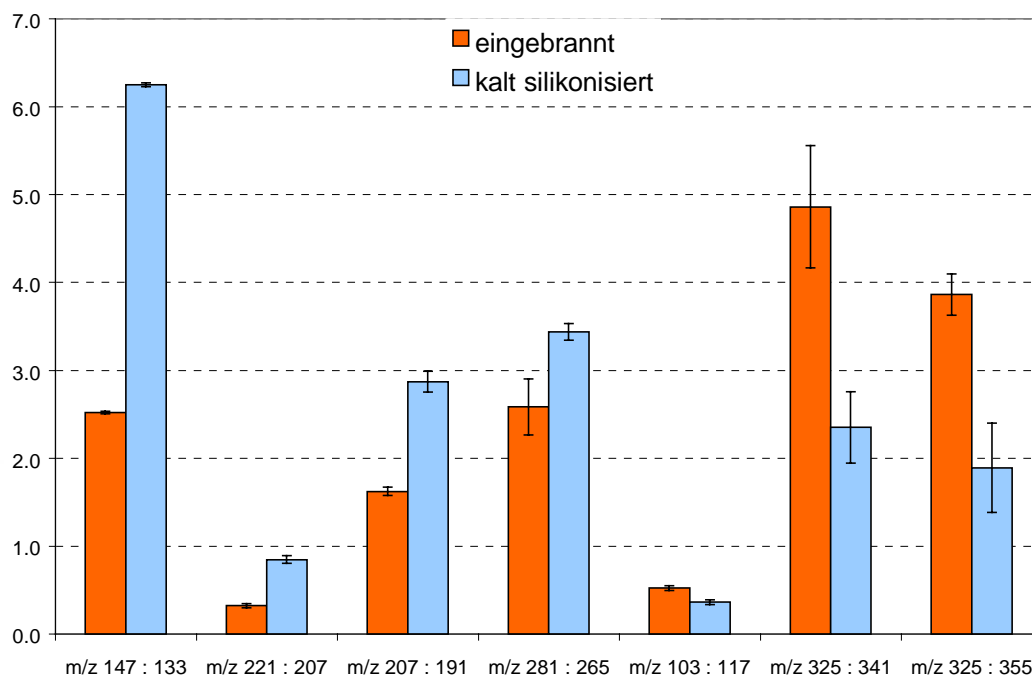


Abb. 50 Darstellung der relativen TOF-SIMS peak-Intensitäten bei eingebranntem und kalt präpariertem Silikonöl

Aus dem Diagramm (Abb. 50) kann abgelesen werden, daß sich die relative Intensität der Bildung bestimmter Siloxanfragmente zwischen dem unveränderten und dem eingebrannten

Silikonöl verändert hat. Die Werte waren zumeist gut reproduzierbar, wie durch die Standardabweichung angezeigt wird.

Nach Bletsos et al. [118] handelt es sich bei den Fragmenten m/z 221 und m/z 147 um Ionen, die durch Verlust eines Protons (Wasserstoff-Transfer auf Siloxansauerstoffe) aus einem Primärfragment von 2 bzw. 3 Siloxaneinheiten gebildet wurden. Beide haben sich in ihrer relativen Intensität in bezug auf die korrespondierenden Ionen, die durch Methylverlust entstehen ($= m/z$ 207 und 133), um über 50% verringert.

Die ihrerseits sehr häufig auftretenden Ionen bei m/z 207, 281 wurden aus primär intakten Kettenfragmenten mit 3 und 4 Dimethylsiloxan-Einheiten (bzw. Cyclen D_3 - D_4) durch Abspaltung einer Methylgruppe gebildet [118]. Ihre integrale Intensität in Relation zu korrespondierenden Ionen, die unter Methoxy-Verlust entstehen ($= m/z$ 191, 265), erniedrigt sich ebenfalls signifikant.

Das bedeutet, daß bei der einbrennsilikonisierten Probe insgesamt weniger Ionen durch Wasserstoff- bzw. Methylabspaltung entstehen. Umgekehrt kann ein relativer Anstieg von niedrig methylierten Fragmenten beobachtet werden. Abb. 51 zeigt, welche Ionen häufiger und welche weniger intensiv im Spektrum zu finden sind.

Generell gut zu beobachten ist die Reduktion bei denjenigen Fragmenten, die aus 2-4 intakten Monomereinheiten hervorgegangen sind. Bei den höherhomologen Fragmenten führen diese Berechnungen zu keinen verwertbaren Ergebnissen, da ihre Intensität zu gering ist.

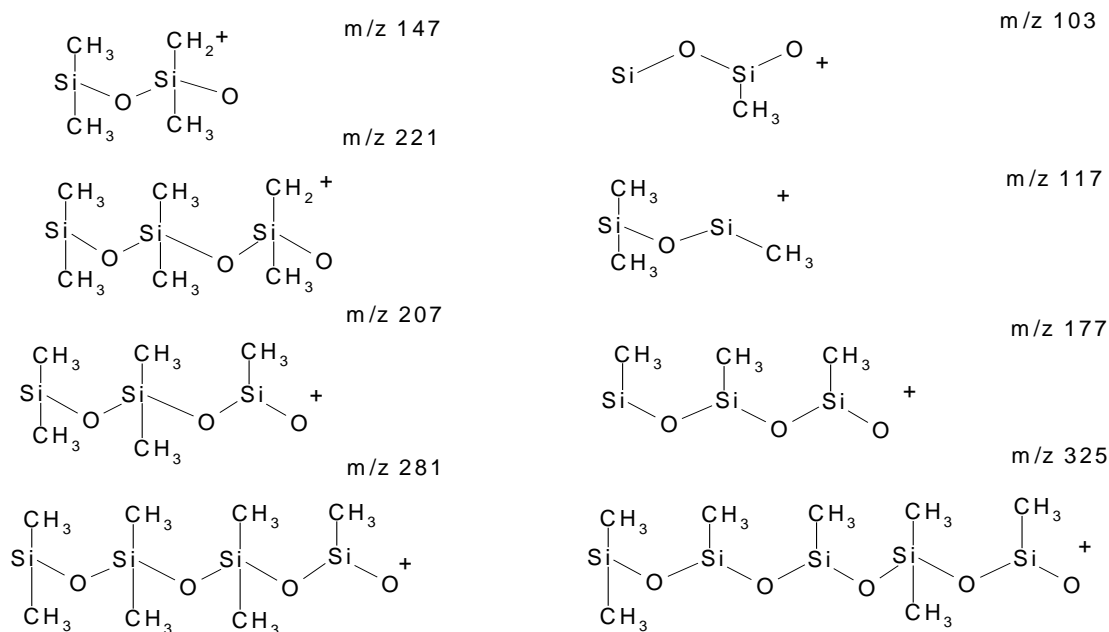


Abb. 51 mögliche Strukturformeln von PDMS-Fragmenten, die aus einbrennsilikonisiertem Silikonöl seltener (links) und häufiger (rechts) gebildet werden

Es liegt daher die Vermutung nahe, daß die Reduktion der genannten Primärfragmente durch Änderungen in der PDMS-Struktur, speziell durch Verzweigung über zusätzliche O-Brücken, hervorgerufen wird.

Vergleichen lassen sich auch die relativen integralen Intensitäten von homologen Fragmenten wie zum Beispiel $[\text{Monomer}]_n$ -Wasserstoff- bzw. $[\text{Monomer}]_n$ -Methyl-Ionen.

Berechnet wurden die Intensitäten der längeren Fragmente mit 2, 3 bzw. 4 Wiederholungseinheiten im Verhältnis zur Intensität des Ions der jeweiligen einfachen Monomereinheit (m/z 73 und 59) sie sind in Abb. 52 graphisch aufgetragen.

Bei den dehydrogenierten Teilchen zeigt sich eine Abnahme der 2 und 3 Einheiten enthaltenden Fragmente m/z 147 und 221 im Verhältnis zum monomeren Ion m/z 73.

Bei den unter Methylverlust entstandenen Ionen m/z 133, 207 und 281 kann eine relative Reduktion des Dimeren nicht beobachtet werden. Die tri- und tetrameren Ionen werden aber im Vergleich zur demethylierten Monomereinheit m/z 59 mit deutlich geringerer Intensität gebildet.

Auch von anderen Autoren [125] wurden relative peak-Intensitäten bei verschiedenen PDMS-Varianten festgestellt. Trimethylsilyl-endgeblockte PDMS bildeten z.B. mehr cyclische Fragmente mit steigendem Molekulargewicht. Die beobachteten relativen peak-Intensitäten sind auch vor diesem Hintergrund als valides Kriterium der Unterscheidung von eingebranntem und unbehandeltem Silikonöl anzusehen.

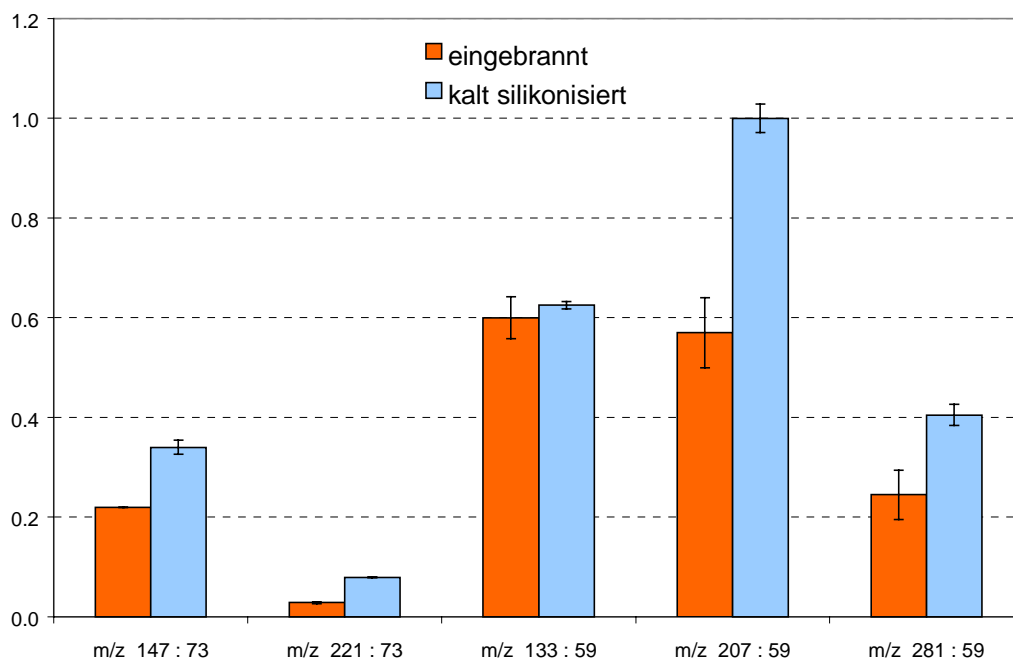


Abb. 52 Darstellung der relativen TOF-SIMS peak-Intensitäten bei eingebranntem und kalt präpariertem Silikonöl für homologe Fragmente

Die Interpretation der obigen Befunde über verschieden lange Fragmente kann ebenfalls mit einer erfolgten Oxidation des Silikonöls begründet werden. Nach einer Verzweigung der linearen Moleküle werden beim Primärionenbeschuss auch weniger Dimethylsiloxanfragmente mit mehreren Wiederholungseinheiten gebildet, aus denen dann die typischen Ionen entstehen können.

Daß die relative Reduktion beim dehydrogenierten Dimeren bereits sichtbar ist, beim korrespondierenden demethylierten Produkt jedoch nicht, obwohl beide aus demselben Mutterfragment hervorgehen, kann wie folgt erklärt werden: Durch die Oxidation der Siloxanketten entstehen monomethylierte Siliciumatome. Selbst bei fortschreitender Oxidation von theoretisch jedem zweiten Kettenatom könnte daraus noch das demethylierte Ion m/z 133, nicht aber m/z 147 gebildet werden.

Das Siloxanfragment bei m/z 103 (Abb. 49 a+d) ist formal durch Abspaltung von drei Methylgruppen aus dem dimeren Spaltprodukt $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_2$ der Masse 148 hervorgegangen. Die Intensität dieses Ions hat sich, relativ gesehen, stark erhöht (Abb. 50).

Gleichzeitig hat sich auch die Intensität des Massenfragments m/z 87 erhöht. Es ist daher wahrscheinlich, daß dieses unter Sauerstoffabspaltung (-16 amu) aus m/z 103 gebildet wird.

Für m/z 103 können die folgenden Strukturen formuliert werden:

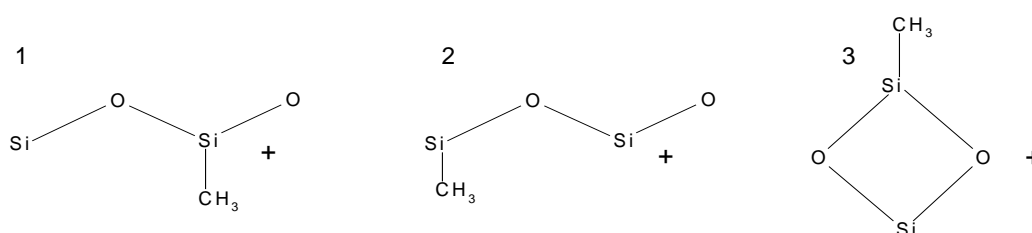


Abb. 53 Strukturvorschläge für m/z 103

Wahrscheinlicher sind die Strukturen 1 und 2, weil 3 eine hohe Ringspannung aufweisen würde.

Da die Bildung von m/z 103 unter dreifacher Methylabspaltung bei reinem PDMS nur mit geringer Intensität zu beobachten ist, kann angenommen werden, daß die verstärkte Bildung nach der Einbrennsilikonisierung auf Strukturen zurückzuführen ist, die bereits geringer methyliert als das Ausgangsprodukt waren. Setzt man voraus, daß es bei der Einbrennsilikonisierung zu oxidativer Verzweigung bzw. Brückenbildung der Siloxane zur Glasoberfläche kommt, läßt sich die Erhöhung der Anzahl von Ionen dieser Struktur erklären. Abb. 54 zeigt einen möglichen Bildungsverlauf.

Bei Verzweigung der Siloxane kommt es zur Bildung trifunktioneller Einheiten an den oxidierten Siliciumatomen. Während der Fragmentierung unter dem Ionenbeschuß kommt es nun auch häufiger zur Bildung des Siloxanfragments m/z 103. Das unmethylierte Si-Atom entstammt bei diesem Ion möglicherweise der Glasoberfläche.

Interessant ist in diesem Zusammenhang die Arbeit von Lub et al. [126] zur Bindung von N,N-dimethylamino-Trimethylsilan auf Glasoberflächen. Diese erfolgt über Siloxanbindungen, welche die Autoren auf das Auftreten von Clustern-Ionen der Struktur $(\text{CH}_3)_n\text{SiOSiO}_2^-$ mit $n = 1, 2, 3$ in negativen TOF-SIMS Spektren zurückführten. Die Bildung von m/z 103 aus Si-Atomen sowohl des Glases als auch des Silikons im positiven Spektrum zeigt damit wahrscheinlich die gleiche Struktur, jedoch ohne das negativierende O^- , an. Die hier aufgestellte Theorie der Bindungsbildung kann vor diesem Hintergrund weiter abgesichert werden.

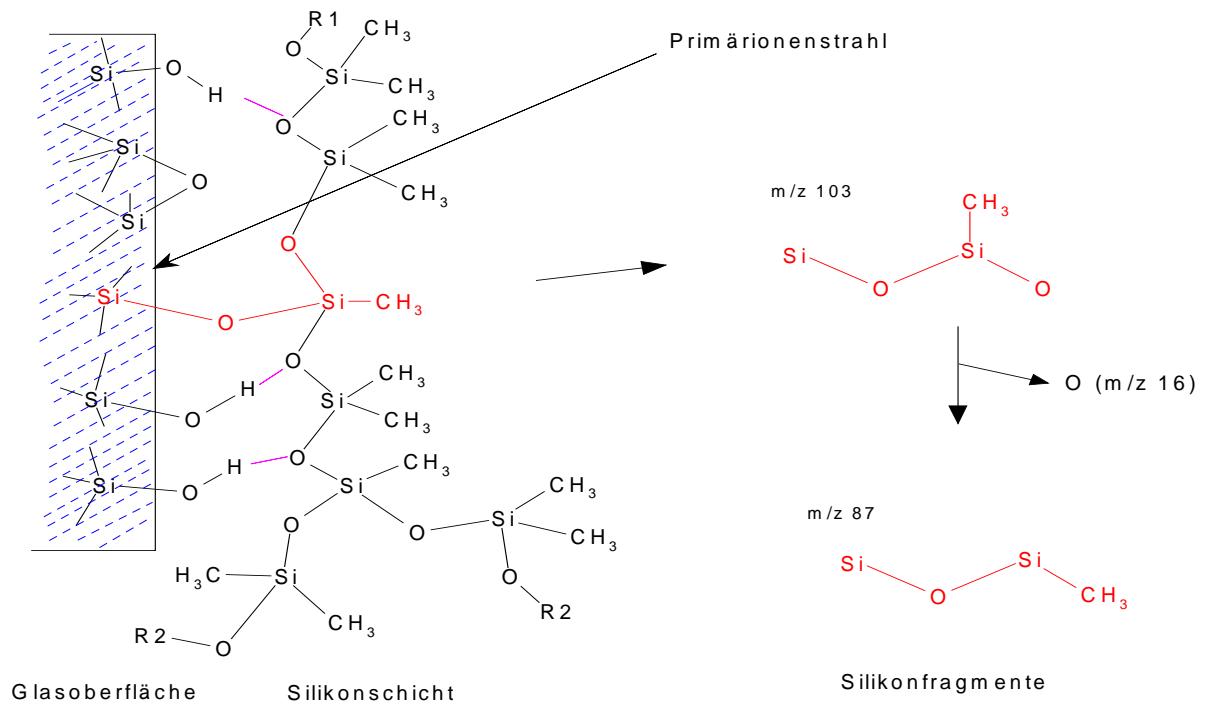


Abb. 54 Bildung von m/z 103 aus Glas-Silikon-Bindung an der Glasoberfläche

Völlig neue signifikante Ionen, die eine Verzweigung des Polydimethylsiloxans anzeigen, werden im Spektrum der silikonisierten Glasprobe jedoch nicht gefunden. Möglich wäre, daß neu gebildete Ionen als Neutralteilchen verlorengehen.

Die Gesamtintensität der Spektren aus reinem PDMS ist im Vergleich stärker als die der einbrennsilikonisierten Proben (siehe Abb. 46, Übersichtsspektrum). Bemerkenswert ist daher die gleichbleibende Totalintensität von m/z 325 bei der eingebrannten Probe, die einer Steigerung ihres relativen Anteils entspricht (Abb. 49 c+f).

Relativ zu m/z 325 verringern sich die integralen Intensitäten von m/z 341 und 355. Das Ion der Masse 325 hat nach [118] die in Abb. 51 (rechts unten) gezeigte Struktur.

Das fünf Kettenglieder enthaltende Molekül setzt sich aus zwei Dimethyl- und drei Monomethylsiloxankomponenten zusammen, deren Stellung variieren kann. Daß sich die integrale Intensität dieses Fragmentes erhöht, kann ebenfalls als Hinweis auf teilweise oxidierte Silikonstrukturen gewertet werden, an deren Verzweigungspunkten monomethylierte Siliciumatome stehen.

6.5 ZUSAMMENFASSUNG UND BEWERTUNG

In einer Studie wurden verschieden behandelte Glasoberflächen mit Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektroskopie analysiert. Mit dem sehr oberflächensensitiven Verfahren konnten charakteristische Informationen aus der obersten Molekülschicht gewonnen werden. Analog zu den XPS-Messungen (0) wurden vier Proben typen untersucht. Als wichtiges Ergebnis wurde festgestellt, daß an der Glasgrenzfläche von einbrennsilikonisierten Gläsern eine Schicht eines Methylsiloxanpolymers gebildet wird, die durch die vorangegangene

Behandlung durch siedendes Toluol nicht entfernt wird. Im TOF-Massenspektrum finden sich auf dieser Probe zahlreiche peaks von Silikon-typischen Fragmenten neben Signalen, die von den Elementen der Glasoberfläche herrühren. Zum Vergleich wurde ein weiterer Probentyp eingesetzt, der durch Aufbringen von gelöstem PDMS in dünner Schicht und Verdunsten des Lösemittels auf eine unbehandelte Glasoberfläche hergestellt wurde. Das Spektrum dieser ohne Hitzebehandlung hergestellten Probe ist der einbrennsilikonisierten sehr ähnlich. Es lassen sich ebenfalls die typischen Glaselemente nachweisen. Der Vergleich mit den Daten von Bletsos et al. [118,119] zeigt für beide Proben eindeutig, daß es sich um ein Dimethylpolysiloxan handelt.

Die Spektren von beiden silikonisierten Glasproben wurden anschließend einer detaillierten Strukturanalyse unterzogen, um Veränderungen des Silikonöls durch das Behandeln mit Heißluft feststellen zu können. Es zeigt sich zunächst, daß im Spektrum der einbrennsilikonisierten Glasprobe keine neuen Massenfragmente auftauchen. Dennoch imponierten Unterschiede, die für beide Probentypen reproduzierbar waren.

- ➡ Im Spektrum der eingebrannten Probe fallen im niedermolekularen Bereich die peaks bei m/z 103 und m/z 87 auf, die im Spektrum des reinen PDMS kaum sichtbar sind. Bei m/z 103 handelt es sich um ein monomethyliertes Fragment, welches typischerweise eine eingetretene Oxidation bzw. Verzweigung des Silikons anzeigen kann. Es ist auch wahrscheinlich, daß dieses Strukturelement die Brückenbildung von Siloxanmolekülen zur Glasoberfläche widerspiegelt. Da das Ion m/z 87 vermutlich aus m/z 103 gebildet wird, steigt auch dessen Intensität an.

Die genauere Analyse von relativen integralen peak-Intensitäten liefert zusätzliche wichtige Informationen über den Zustand des PDMS auf der Oberfläche eingebrannter Proben. Durch die Relation der Intensität homologer Fragmente untereinander sowie zu korrespondierenden Ionen erhält man Werte, die Strukturveränderungen anzeigen.

- ➡ Aus der eingebrannten Silikonschicht werden signifikant weniger Ionen gebildet, die durch Abspaltung z.B. von H-Atomen oder Methylgruppen aus 2-4 intakten Monomereinheiten hervorgehen. Da für die Bildung dieser Ionen unveränderte Dimethyl-Di-, Tri- und Tetramere benötigt werden, ist es sehr wahrscheinlich, daß die Mutterfragmente in deutlich geringerer Menge zur Verfügung stehen. Diese Ausgangssituation wird durch die postulierte Bildung von T-Einheiten zwischen Siloxanmolekülen und Silanolgruppen der Glasoberfläche oder zwischen einzelnen PDMS-Ketten wiedergegeben. Durch die stellenweise Einführung von Sauerstoff anstelle von Methylgruppen wird die Möglichkeit zur Bildung intakter PDMS-Homologer herabgesetzt.

Unterstützt wird diese These durch den Befund, daß die Intensität der Bildung von ganz oder teilweise monomethylierten Fragmenten durch die Einbrennsilikonisierung, relativ gesehen, zunimmt, wie am Beispiel von m/z 325 gezeigt werden konnte.

- ➡ Die Ergebnisse von Bletsos et al. sprechen ebenfalls für die hier vorgestellten Hypothesen. Sie fanden in ihren Studien qualitativ das gleiche Fragmentierungsmuster bei linearem [118] und mit Methylvinylsiloxan quervernetztem [119] Silikon, da der

grundsätzliche Fragmentierungsmechanismus durch mäßige Vernetzung offensichtlich nicht entscheidend beeinflusst wird.

- ➡ Durch die zum Vergleich aufgenommenen Spektren von unbehandelten und silikonisierten, bei 600° C ausgeheizten Proben wurden einige peaks als Verunreinigungen erkannt, da sie in diesen Proben gleichermaßen auftraten.
- ➡ Die thermisch behandelte Probe vom Typ 3 zeigte analog zu den Ergebnissen von ESCA, daß durch Temperaturen von 600° C die Silikongrenzschicht vollständig entfernt wird. Nach dieser Behandlung ist auch die Menge von vorhandenen Oberflächenverunreinigungen erheblich reduziert.

Mit kombinierter XPS/AES-Spektroskopie (3.4) wurde bei der eingebrannten Probe gezeigt, daß ein hoher Anteil des PDMS in einen SiO_x -Zustand umgewandelt wurde. Die in der gleichen Studie aufgenommenen Valenzbandspektren zeigten im Gegensatz dazu zwar die Anwesenheit von PDMS an der Glasgrenzfläche, sie lassen aber zwischen linearem und verzweigtem Methylpolysiloxan nicht unterscheiden. Aus den TOF-SIMS-Daten ging demgegenüber hervor, daß in der eingebrannten Schicht immer noch ein großer Anteil an dimethylierten, Silikonöl-ähnlichen Molekülen vorhanden ist. Warum diese durch ESCA nicht erfaßt werden, konnte hier nicht geklärt werden.

Bei der Spektrenaufnahme der einbrennsilikonisierten Probe wurden in einem Fall nur sehr schwache Silikon-peaks gefunden. Das erhärtet die nach den XPS-Untersuchungen gestellte These, daß die eingebrannte Grenzschicht keinen homogenen Film darstellt, sondern ungleichmäßig über die Oberfläche verteilt ist. Bei dem mit TOF-SIMS analysierten Probenbereich von sehr geringer lateraler Ausdehnung überrascht es daher nicht, daß an einzelnen Punkten nur schwache Spektren erhalten werden.

7 ANWENDUNG VERSCHIEDENER IR-SPEKTROSKOPISCHER VERFAHREN ZUR DETEKTION EINER SILIKONDÜNNNSCHICHT AUF EINBRENNNSILIKONISIERTEN GLÄSERN

Mit verschiedenen Techniken konnte auf der Oberfläche von einbrennsilikonisierten Gläsern eine veränderte Silikonschicht nachgewiesen werden.

Mit ESCA und TOF-SIMS konnten deren Anwesenheit bewiesen und Veränderungen in ihrem molekularen Gefüge abgeleitet werden. Demnach hat eine teilweise Oxidation stattgefunden, die mit einer Verzweigung über Sauerstoff-Brücken gleichzusetzen ist. Da auch die eingesetzte Glaskomponente eine Veränderung erfahren hat, liegt eine Bindungsbildung zwischen beiden Komponenten nahe, wie sie auch von Noll [35] postuliert wurde.

Die Ergebnisse aus TOF-SIMS-Analysen deuten stark auf diese Glas-Silikon-Brücke, indes konnte aber eine kovalente Bindungsbildung zwischen Glas und Silikon ebenfalls nicht eindeutig bewiesen werden.

Es wurde daher versucht, mit verschiedenen oberflächensensitiven infrarotspektroskopischen Verfahren ein Spektrum aus der Schicht zu erzeugen. Da abgeleitet aus den Daten oben genannter Analyseverfahren nur von einer ungefähren Schichtdicke von 1 bis 5 Monolagen des organischen Materials auszugehen ist, mußten dazu spezielle Methoden zum Einsatz kommen.

7.1 AUSWAHL DER TECHNIKEN

Vor dem Einsatz der IR-Analytik muß an einige grundsätzliche Schwierigkeiten gedacht werden.

- Einfache Transmissionsanalysen können nur in einem Bereich von ca. 4000–2200 cm^{-1} durchgeführt werden, da im längerwelligen Bereich die Totalabsorption des untersuchten Glases vom Borosilicat-Typ verhindert, daß Spektren detektiert werden können. In diesem Bereich werden aber allenfalls die CH-Schwingungen des Silikonöls erfaßt.
- Die für die Strukturanalyse interessanten Banden des Siloxan-Gerüsts befinden sich zwischen 1000 und 1100 cm^{-1} . Sie werden dort aber von der starken Si-O-Si-Bande der Silicate des Glases überlagert, so daß eine Differenzierung besonders schwierig ist.

Bei einbrennsilikonisierten Spritzen (bei diesen ist die verbleibende Menge Silikonöl wegen des benötigten Gleitfilmes höher als bei nur hydrophobierten Gläsern) läßt sich im Transmissionsverfahren die schwache Valenzschwingung der CH-Bindung gegenüber einem Blindwert differenzieren, jedoch versagt die Methode nach Lösemittel-Extraktion.

7.1.1 Attenuierte Totalreflexion (ATR)

Bei diesem Verfahren wird ausgenutzt, daß ein Infrarotstrahl in bestimmten Kristallmaterialien beim Durchgang mehrfach an den Grenzflächen gebrochen wird und dabei den

Kristall zickzackförmig durchwandert. Bei jeder Brechung an der Grenzfläche tritt der Strahl zu einem geringen Anteil aus und wird, sofern das angrenzende Material IR-absorbierende Eigenschaften hat, zu einem gewissen Anteil absorbiert. Aus dieser Absorption läßt sich ein ATR-Spektrum berechnen und in ein Absorptions- bzw. Transmissionsspektrum umformen.

Intensive Abhandlungen zur IR-Oberflächenspektroskopie allgemein sowie bei Polymeren können bei Griffiths [129] und Tshmel et al. [130] nachgelesen werden. Spezielle Studien zu Glas/Silica und Silikon siehe unter [131,132,133,134].

Problematisch bei der ATR-Spektroskopie ist die Tatsache, daß flache Proben benötigt werden, die an den Kristall gepreßt werden können. In bezug auf Behälterglas kann somit nur mit Modellen gearbeitet werden, ohne authentische Muster untersuchen zu können.

Selbst Einfachreflexions-ATR-Einheiten, die nur eine geringe Probenaufgabe benötigen, sind für die Aufnahme von harten, gebogenen Glasproben ungeeignet, da ein ausreichender Probenkontakt nicht erzielt werden kann.

7.1.2 Diffuse Reflexion (DRIFT)

Für die Charakterisierung von dünnen Oberflächenfilmen ist die DRIFT-Spektroskopie besonders geeignet. Vor allem lassen sich damit auch inhomogene Materialien wie Pulver, Granulate oder ähnliche Feststoffe spektroskopieren. Das eingestrahlte IR-Licht wird dabei an den unregelmäßig geformten, körnigen Proben in verschiedene Raumrichtungen gestreut bzw. diffus reflektiert. Durch geeignete Fokussierungseinheiten läßt sich diese Strahlung vereinigen und einer Detektion zuführen. Auch hierbei findet neben der reinen Reflexion auch Absorption des eingestrahlten Lichtes durch Moleküle der Probenoberfläche statt.

Näheres bei Griffiths und Haseth [135]. Studien mit Einsatz der DRIFT-Spektroskopie bei silanisierten und silikonisierten Materialien siehe [136,137,138,139,140,141,142,143,144].

7.1.3 Gerichtete Reflexion (external reflection)

Die Verfahren der Externen Reflexion nutzen aus, daß IR-Strahlung auf bestimmten Untergründen reflektiert wird. Auf flachen Proben erfolgt diese Reflexion nach den bekannten Einfallswinkel = Ausfallswinkel-Gesetzmäßigkeiten und ist damit als gerichtete Reflexion anzusehen. Auf diese Weise kann der anregende IR-Strahl durch eine nicht reflektierende Oberflächenschicht hindurchtreten und von einem entsprechenden darunterliegenden reflektierenden Untergrund zurückgeworfen werden. Beim zweimaligen Durchtreten durch einen IR-absorbierenden Film wird der Strahl abgeschwächt. Daraus wird dann das Absorptionsspektrum berechnet (häufige Bezeichnung: Reflection-Absorption-Spectroscopy, RAS).

Beim Arbeiten mit dem maximalen 80°-Winkel wird das Verfahren als streifende Winkel-Reflexion (engl.: "grazing angle-" oder "gazing incidence-reflection") bezeichnet. Oberhalb dieses Winkels tritt Totalreflexion ein, die nicht mehr auswertbar ist.

Auch für diese Methode werden weitestgehend flache Proben benötigt. Weiterhin ist eine reflektierende Eigenschaft der Probenmatrix unterhalb der IR-absorbierenden Analytenschicht erforderlich. Ausgewählte Studien, in denen Filme von Silikonpolymeren untersucht wurden, finden sich bei Hahn et al.[145] und Hansen [146].

Die Arbeit von Hahn et al.[145] bildet eine interessante Ergänzung zu den von Noll et al. [56] und anderen mit Spreitungswaagen durchgeführten Analysen von Silikonmonolagen auf Wasser, die im speziellen Teil der Einleitung ausführlich dargestellt werden. Teilweise

wurden deren Ergebnisse bestätigt, jedoch basierend auf den IR-Daten auch andere Konformationen gefordert.

Aus der vorstehenden Einführung wird schon die grundsätzliche Schwierigkeit der Anwendung dieser Technik auf silikonisierte Gläser deutlich: Die Glasmatrix ist als reflektierender Untergrund wenig geeignet, da Glas selbst stark IR-absorbierend wirkt. Die Ergebnisse von Hahn et al.[145], die Reflexionsspektren von Polydimethylsiloxan auf Wasser (ebenfalls IR-absorbierend) aufnehmen konnten, ermutigten aber zu orientierenden Versuchen.

7.1.4 Photoakustik-Spektroskopie (PAS)

Als weiteres Verfahren zur Festkörper-Oberflächen-Spektroskopie mit IR wurde die Photoakustikspektroskopie entwickelt. Auch diese Methodik ist zur Analyse von sehr unregelmäßig geformten Proben wie Pulvern und Fasern mit möglichst großer Oberfläche geeignet. Literatur unter [147] und [148]. Zum Meßprinzip der PAS siehe [135].

7.2 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Alle Analysen hatten zum Ziel, die lösemittelresistente Schicht von Silikon spektroskopisch zu erfassen. Daher waren alle verwendeten Glasproben durch mehrfache Schüttelextraktion oder durch Kochen am Rückfluß entsprechend entsilikonisiert, d.h. von löslichem Silikon befreit worden. Die jeweils verwendeten Proben werden bei den folgenden einzelnen Abschnitten charakterisiert.

7.2.1 ATR - FTIR

7.2.1.1 Proben

Für ATR-Analysen mit einer Einfachreflexionseinheit wurden Stücke von ca. 2 x 2 mm aus den Böden silikonisierter Injektionsflaschen geschnitten.

Für Versuche mit konventionellen ATR-Einheiten wurden silikonisierte Flachgläser des Typs DURAN® (Borofloat®) verwendet, die auch für winkelaufgelöste ESCA-Untersuchungen eingesetzt worden waren (Probenvorbereitung: siehe winkelaufgelöste ESCA-Oberflächenanalyse 3.2.1.2).

7.2.1.2 Horizontale ATR (HATR)

Die Flachgläser wurden auf einer HATR-Einheit mit Zinkselenid-Kristall (Perkin-Elmer) untersucht. Es wurden Spektren von silikonisierten und nicht silikonisierten Proben aufgenommen. In den Spektren waren keine charakteristischen Silikonbanden erkennbar. Differenzspektren zeigten ebenfalls keine auswertbaren Charakteristiken.

7.2.1.3 MIR-ATR

Das ATR-Prinzip kann auch im Sinne einer multiplen internen Reflexion (MIR) verstanden werden. Bei dieser Aufnahmeeinheit wird an beiden Seiten des ATR-Kristalls eine Probe

aufgepreßt. Durch den häufigeren Probendurchgang erreicht man eine verbesserte Empfindlichkeit. Verwendet wurde hierbei ein Germanium-Kristall auf Grund seiner höheren Brechzahl und der daraus resultierenden erhöhten Oberflächensensitivität. Die Messungen ergaben keine verwertbaren Ergebnisse.

7.2.1.4 Einfachreflexions-ATR

Eingesetzt wurde eine Diamant-Einfachreflexionseinheit der Fa. Perkin-Elmer ("golden-gate").

Die Analysen ergaben keine verwertbaren Spektren. Der Vorteil der verbesserten Handhabbarkeit von kleinen und starren Proben durch die große Härte des Diamant-Kristalls steht hierbei dem Nachteil einer verringerten Empfindlichkeit durch nur einen Probendurchgang gegenüber.

Versuche mit pulverisierten Glasproben auf einer Diamant-Einfachreflexions-ATR-Einheit führten auch zu keinem auswertbaren Ergebnis.

7.2.2 Externe, gerichtete Reflexion

7.2.2.1 Externe Reflexion bei Einstrahlung mit festem Winkel (RAS)

Für die Aufnahme wurden Proben wie unter 7.2.1.1 eingesetzt (Bodenflächen aus Vials und Flachgläser). In den Spektren konnten auch nach Differenzbildung keine vom Silikonöl ausgehenden Charakteristika erkannt werden.

7.2.2.2 Externe Reflexion unter streifendem Einfallswinkel (80° = grazing incidence)

Diese Probentechnik wurde einerseits auf Flachgläser (siehe 7.2.1.1) und andererseits auch auf die Innenflächen von silikonisierten Kartuschen angewandt. Bei diesen wurde der Strahl parallel zur Längsrichtung der Kartusche eingerichtet.

Für die Spektrenaufnahme der Flachglasmuster wurden Standards von Goldspiegeln als Referenz einer 100%igen Reflexion verwendet. Mit beiden Prüfmustern war es nicht möglich, Spektren zu gewinnen, die zur Optimierung der Methodik ermutigt hätten.

Auch im Differenzspektrum silikonisierte Probe gegen Gold minus nicht silikonisierte Probe gegen Gold konnten keine eindeutig interpretierbaren Absorptionen erkannt werden.

7.2.3 Diffuse Reflexion

7.2.3.1 Probenvorbereitung

Pulver bzw. Granulate aus:

1. Glaskartusche, silikonisiert mit Dow Corning 360 MF, 350cSt.
2. Glaskartusche, silikonisiert mit Dow Corning 360 MF, 350cSt. 3x mit CH₂Cl₂ extrahiert
3. Glaskartusche, nicht silikonisiert (als Vergleich)
4. Glas-Vial, silikonisiert mit Baysilone-M 100 , 100cSt.

5. Glas-Vial, silikonisiert mit Baysilone-M 100, 100cSt., 3x mit CH_2Cl_2 extrahiert
6. Glas-Vial, nicht silikonisiert (als Vergleich)

Die Glaspulver für die Untersuchungen wurden wie folgt hergestellt:

Methode A:

- Abschleifen des äußeren Behältnisglases mit einer rotierenden Speziialschleifwalze bis auf eine minimal zu erreichende Restdicke
- Brechen und Pulverisieren der reduzierten Glaswand

Methode B:

- Herausschleifen (Abtragen der inneren Behältnisschicht mit einer Diamantschleifscheibe); die Probe fällt hierbei pulverförmig an.

7.2.3.2 Ergebnisse

Die im Verfahren der diffusen Reflexion aufgenommenen Spektren zeigten ebenfalls keine auswertbaren Differenzen zwischen den silikonisierten und nicht silikonisierten Mustern.

7.2.4 Photoakustik-Spektroskopie

Für diese Methodik wurden die gleichen pulverisierten Prüfmuster eingesetzt wie unter 7.2.3.1 beschrieben.

7.2.4.1 Ergebnisse

Es gelang auch hier nicht, ein charakteristisches Spektrum zu erzeugen, welches interpretierfähige Banden des Silikons gezeigt hätte. Wie auch bei der diffusen Reflexion ist der Anteil an organischer Schicht an der Gesamtoberfläche als zu klein anzunehmen, um daraus verwertbare IR-Absorptionen zu erhalten.

7.3 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Um eine IR-spektroskopische Methode zur Identifikation und Charakterisierung von silikonisierten Glasoberflächen aufzufinden, wurden zahlreiche Versuche mit allen gängigen Methoden durchgeführt, die sich zur Gewinnung von Oberflächen-bezogenen Spektren einsetzen lassen.

Der Erfolg über die attenuierte Totalreflexion wird durch die begrenzte Informationstiefe von ca. $0.6\ \mu\text{m}$ behindert. Auch wenn sich bei Polymeren durchaus wertvolle Oberflächeninformationen erhalten lassen, ist eine Spektrenaufnahme einer wenige Moleküllagen umfassenden Dünnschicht nicht möglich.

Methoden der gerichteten Reflexion scheitern auch bei maximal flachem Einfallswinkel vermutlich an den schwachen Reflexions- bzw. starken Absorptionseigenschaften des Glasuntergrundes. Warum dies auf einem Wasser-Untergrund gelingt [145], kann dabei nicht geklärt werden. Möglicherweise wurden während der Versuche nicht die optimalen Parameter gefunden.

Weitere speziell oberflächensensitive Methoden wie DRIFT und PAS brachten ebenfalls keine ansatzfähigen Ergebnisse. Problematisch ist hierbei vor allem der geringe Anteil der gesuchten organischen Schicht auf den Glaspulvern, da diese eben nicht als Pulver silikonisiert, sondern aus Behältnisproben gewonnen wurden. Die durch die Probenvorbereitung erfolgte Anreicherung ermöglichte nicht die Verstärkung der Silikon-Schwingungen bis in einen meßbaren Bereich.

Es ist grundsätzlich denkbar, daß beim Herausschleifen der inneren Oberfläche der Behältnisse (Methode B) Temperaturen auftreten, die noch vorhandenes Silikon zerstören und damit der Messung entziehen.

Die Einbrennsilikonisierung mit Glaspulvern durchzuführen, um verwertbares Probenmaterial zu erhalten, wäre zwar eine zunächst denkbare Alternative, jedoch scheitert dieses Vorgehen an der fehlenden Übertragbarkeit der technischen Einbrennsilikonisierung auf Glaspulver.

Basierend auf den Ergebnissen dieser Versuche muß konstatiert werden, daß die IR-spektroskopische Erfassung der an der Glasoberfläche direkt gebundenen Silikon-Dünnschicht nicht möglich war. Die wesentlichen Gründe hierfür liegen bei ATR in den physikalischen Grenzen der Technik begründet und bei der grazing-angle-Reflexion an den fehlenden reflektierenden Eigenschaften des Glases. Bei DRIFT und PAS sind die Gründe wahrscheinlich weniger in der grundsätzlichen Eignung der Verfahren zu suchen als in der Schwierigkeit, das authentische Probenmaterial in eine für die Analysen geeignete Form zu bringen.

Als aussichtsreichste Methodik können die PAS- und die DRIFT-Spektroskopie gelten, die unter veränderten Bedingungen möglicherweise bessere Ergebnisse liefern.

8 RASTERELEKTRONENMIKROSKOPISCHE UNTERSUCHUNG SILIKONISierter UND UNBEHANDELTEN GLASOBERFLÄCHEN

8.1 ANALYSENZIEL

In der Literatur finden sich Publikationen, in denen mittels REM ebenfalls Veränderungen durch Oberflächenbeschichtungen analysiert wurden. In der Arbeit von Roseman et al. [149,150] wurden vergütete Ampullen und Vials auf diese Weise untersucht. Dabei wurden sowohl unbehandelte Gläser als auch solche, die zuvor mit Ammoniumbifluorid, Schwefel oder Schwefelsäure behandelt worden waren, analysiert. Diese Behandlung veränderte die Oberflächenstruktur deutlich.

Folgende Fragestellungen sollten untersucht werden:

- Bestehen sichtbare Unterschiede zwischen silikonisierten, unbeschichteten und silikonisiert-hitzebehandelten Gläsern?
- Bewirkt Silikonisierung eine "Glättung" der Oberfläche ?
- Bewirkt das Erhitzen silikonisierter Proben das Auftreten von Partikeln ?
- Erzeugt das Erhitzen unbehandelter Proben eine Veränderung der Oberflächenstruktur?

8.2 MATERIAL UND METHODEN

8.2.1 Probenvorbereitung

Alle Glasproben wurden aus entsprechenden Behältnissen (20 ml Vials und 100 ml Kartuschenzylinder) präpariert. Die verwendeten Materialien finden sich im Kapitel XPS/AES–Analyse unter 2.4.1, die Probenvorbereitung wird dort unter 2.4.3 abgehandelt. Zusätzlich wurden auch nicht-silikonisierte Vials und Kartuschen einer 600° C Hitzebehandlung ausgesetzt. Alle Proben wurden mit CH_2Cl_2 gespült, um anhaftende organische Verunreinigungen abzulösen.

8.2.2 Untersuchungsgut

8 Proben wurden untersucht. Von jeweils mehreren Objekten eines Typs wurden zur Messung zwei Individuen ausgewählt und für die Messung vorbereitet.

1. Glasvial, nicht silikonisiert, 3 x CH_2Cl_2
2. Glasvial, silikonisiert, eingebrannt, 3 x CH_2Cl_2 -extrahiert
3. Glasvial, silikonisiert, eingebrannt, 3 x CH_2Cl_2 -extrahiert, 600° C-behandelt
4. Glasvial, nicht silikonisiert, 3 x CH_2Cl_2 , 600° C-behandelt

6. Glaskartusche, nicht silikonisiert, 3 x CH₂Cl₂-gereinigt
7. Glaskartusche, silikonisiert/eingebrannt, 3 x CH₂Cl₂-extrahiert
8. Glaskartusche, silikonisiert/eingebrannt, 3 x CH₂Cl₂-extrahiert, 600° C-behandelt
9. Glaskartusche, nicht silikonisiert, 3 x CH₂Cl₂ - extrahiert, 600° C-behandelt

(Anmerkung: Numerierung 5 fehlt aus technischen Gründen.)

8.2.3 Messung

Alle Proben wurden mit Leitsilber auf Objektträgern befestigt und mit Gold besputtert, um die notwendige Leitfähigkeit herzustellen. Die Glasoberfläche zeigt in diesen hier erforderlichen und möglichen Vergrößerungen (250:1 – 5000:1) kaum eine eigene Struktur, was die Darstellung im REM erschwerte. Um den Abbildungscontrast zu erhöhen, wurden die Proben daher unter einem Kippwinkel von 45° betrachtet.

8.3 ERGEBNISSE

Die Oberfläche der nicht-silikonisierten Proben stellt sich bei einer Vergrößerung von 5000:1 im Rasterelektronenmikroskop wie in Abb. 55a abgebildet dar.

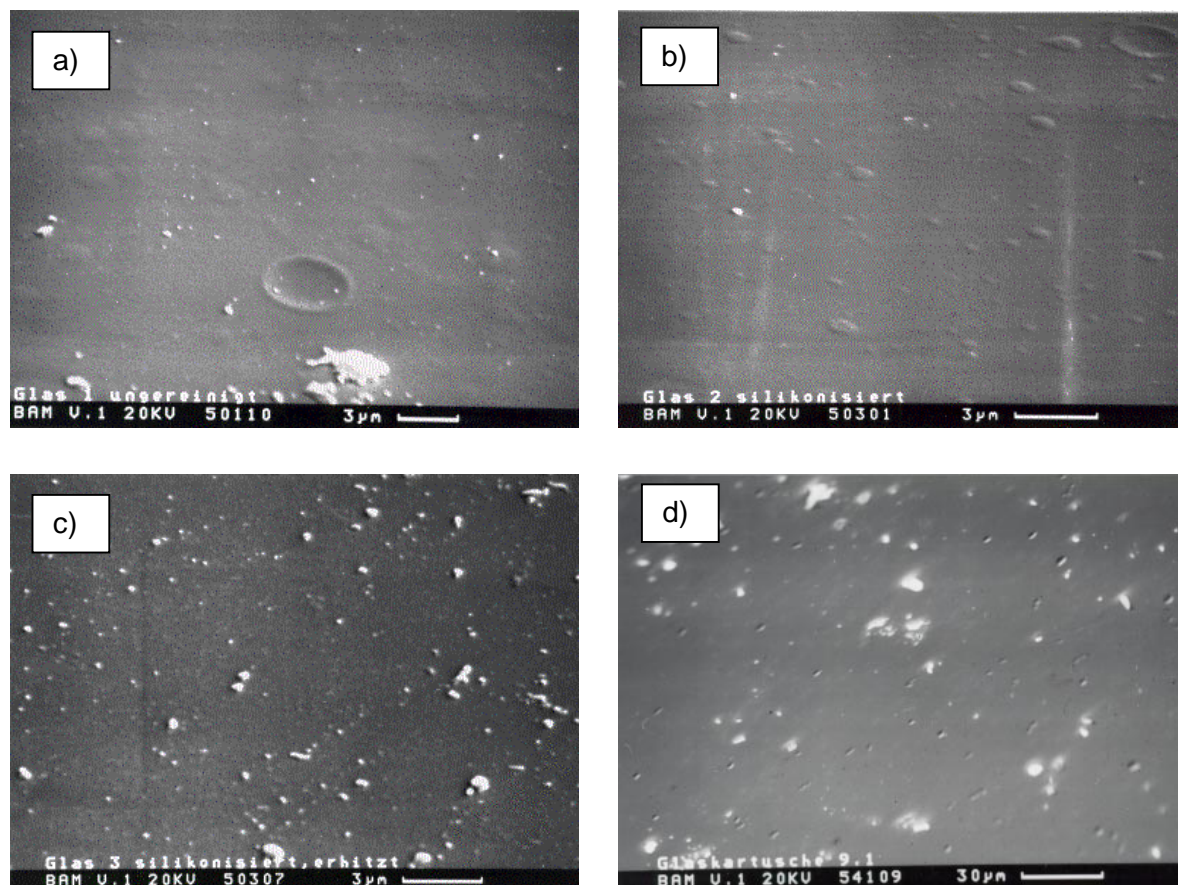


Abb. 55 REM-Aufnahmen verschiedener Glasoberflächen
a) nicht silikonisiert (5000:1) b) silikonisiert, extrahiert (5000:1)
c) silikonisiert, hochoerhitzt (5000:1) d) nicht silikonisiert, hochoerhitzt (2500:1)

Die wenig strukturierte Fläche zeigt einige sehr flache, blasenartige Erhebungen eines Durchmessers von 1-2 μm . Weiterhin sieht man vereinzelte kraterartige Grübchen von ca. 3 μm Durchmesser. Zu erkennen sind außerdem einige Partikel verschiedener Größe.

Diese Struktur kann im wesentlichen bei den silikonisierten, extrahierten Gläsern ebenfalls ausgemacht werden (Abb. 55b). Die Bläschen haben durch Einsenkungen in der Mitte vereinzelt ein eher ringförmiges Aussehen. Insgesamt wirken diese Blasen etwas erhabener als bei den nicht-silikonisierten Proben.

Die Glasproben, welche für 3 h bei 600° C getempert worden waren, zeigten bei keiner der Aufnahmen eine erkennbare Oberflächenstruktur (Abb. 55 c).

Es fehlen die bei den Proben im Ausgangszustand sowie nach Silikonisierung erkennbaren flachen Blasen und Mulden.

Demgegenüber erscheinen solche blasenartige Formationen teilweise wiederum auf den zum Vergleich ebenfalls erhitzten, jedoch zuvor nicht silikonisierten Proben (nicht dargestellt). Es ist daher nicht wahrscheinlich, daß die Hitzebehandlung diese auf unbeschichteten Gläsern ebenfalls vorhandene Struktur verändert.

Da alle Proben mehr oder weniger mit Partikeln behaftet sind, ist auch hieraus kaum eine Aussage abzuleiten. Die größeren Objekte (z.B. in Abb. 55 a) sind wahrscheinlich durch die Probenvorbereitung (Glasschnitt) eingetragen worden und wurden bei den anschließenden Spülgängen nicht entfernt. Unterschiede zwischen den silikonisierten und unbehandelten Proben bestehen in partikulärer Hinsicht nicht.

Die silikonisierten und hitzebehandelten Proben (Nr.3+8) waren alle sehr stark durch Partikel belastet.

Stark verunreinigte Probenstellen lassen sich allerdings auch bei den übrigen Probentypen, z.B. Nr. 9 finden (Abb. 55 d). Somit ist die Art und Qualität der Partikelbelegung ebenfalls nicht für differenzierende Betrachtungen geeignet.

8.4 ZUSAMMENFASSUNG

Eine eindeutige Differenzierung von silikonisierten und nicht beschichteten Proben konnte nicht vorgenommen werden. Erschwerend wirkt die an sich schon sehr schwache Strukturierung der Glasoberflächen bei den hier angewendeten Vergrößerungen.

Die Hitzebehandlung bewirkt auf den zuvor silikonisierten Proben das Verschwinden der flachblasigen Struktur. Warum dieser Effekt auf unbeschichteten Gläsern anscheinend nicht auftritt, ist unklar und läßt anzweifeln, ob die hohen Temperaturen, abgesehen von der organischen Schicht, überhaupt einen Einfluß auf die Glasoberfläche haben.

Bei der hier gegebenen Probenvorbereitung ist es auch nicht möglich, über das Auftreten bzw. Fehlen von Partikeln Aussagen zu machen. Die Entstehung von SiO_2 -Teilchen als Produkte der Silikonoxidation durch die 600° C-Behandlung kann unter den verwendeten Reinheitsbedingungen also nicht beobachtet werden.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß die rasterelektronenmikroskopische Untersuchung von Glasoberflächen in vier verschiedenen Zuständen zu keinem deutlich differenzierendem Ergebnis führt, deshalb wurde von weitergehenden Untersuchungen abgesehen.

10 OBERFLÄCHEN-IMAGING SILIKONISierter GLÄSER DURCH RASTER-KRAFT-MIKROSKOPIE

10.1 ZIELSETZUNG

Die Rasterelektronenmikroskopie lieferte kaum verwertbare Information bezüglich der Oberflächenbeschaffenheit von silikonisierten und unbehandelten Glasproben. Es wurde daher die Tauglichkeit der Rasterkraftmikroskopie zur Visualisierung der Befunde aus den chemischen Oberflächenanalysen überprüft.

Da die Atomkraft- oder Rasterkraft- Mikroskopie nicht von der Leitfähigkeit des Probenmaterials abhängig ist, können auch Nichtleiter ohne weitere Probenvorbereitung analysiert werden. Deswegen wird die Technik häufig zur Analyse von Polymer-, Glas- oder organisch beschichteten Silicamaterialien eingesetzt [151,152,153,154,155,156]. Neben chemischen lassen sich auch nanomechanische Eigenschaften von Filmen mit AFM studieren.

Kim et al. [157] untersuchten z.B. PDMS-Elastomeroberflächen mit AFM und ATR-IR-Spektroskopie. Die chemische Veränderung der PDMS-Oberflächen nach Plasma-Reaktionen mit Imidazol ließ sich aus den IR-Spektren ableiten. AFM zeigte die damit assoziierte Veränderung der Oberflächen-Topographie auf.

Viswanathan et al. [158] konnten PE/PDMS-Mischungen nicht nur durch tapping-mode AFM-Analysen charakterisieren, sondern auch durch parallel erfolgende Phasenkontrast-Aufnahmen die Phasenverteilung und Größe der dispergierten Anteile bestimmen.

Schmitz et al. [159] analysierten Glasoberflächen und darauf stattfindende Korrosionsreaktionen in situ. Die jeweilige Leistungsfähigkeit des "contact-mode" und "tapping-mode" wurden dabei verglichen.

10.2 EXPERIMENTELLE DATEN

10.2.1 Probenvorbereitung

Es wurden drei Probentypen untersucht. Alle stammten aus 100 ml Glaszylindern.

1. nicht silikonisiertes Glas
2. silikonisiertes Glas
3. silikonisiertes Glas, 3x mit Toluol extrahiert

Die Glaszylinder wurden entsprechend vorbehandelt und die Probenmuster ausgeschnitten. Probenpräparation siehe REM: 8.2.1. Probe 1 entspricht der dort genannten Probe 6, Probe 3 entspricht Nummer 7 und Probe 2 entspricht Nummer 7 ohne Lösemittlextraktion.

10.2.2 Instrumentelle Daten

Die Proben wurden mit einem AF-Mikroskop der Fa. Digital Instruments Model Nanoscope 3 vermessen. Als Imaging-Verfahren wurde die dynamische Kraftmikroskopie (tapping-mode) verwendet. Die Resonanzfrequenz der Tastspitze betrug im Mittel 300 kHz (200-400). Es wurden spezielle tapping-cantilever aus einkristallinem Silicium mit einer Federkonstante von 13-100 nN/nm verwendet. (Hersteller: TESPW-NCH; Abmessungen: Balkendicke 3-5 μm , Balkenlänge: 125 μm) Spitzenradius: <15 nm Alle Probenoberflächen wurden mit je 512 scans bei Flächen zwischen 1.5 und 20 μm^2 abgerastert.

10.3 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die drei Probentypen lassen sich hinsichtlich ihrer Topographie in zwei Typen differenzieren. Silikonisierte und nicht silikonisierte Proben sind deutlich verschieden.

Alle Proben sind durch eine große Anzahl von Partikeln gekennzeichnet, die bereits lichtmikroskopisch sehr deutlich zu erkennen waren. Diese Partikel sind möglicherweise durch die Bearbeitung der Spritzen zu 1 cm^2 großen Probenstücken bedingt.

Bei vorangegangenen Messungen war dies ebenfalls der Fall und konnte durch eine zusätzliche Reinigungsprozedur nicht behoben werden.

Für die empfindlichen Messungen wurden relativ glatte Stellen auf der Probenoberfläche ausgewählt, damit keine Partikelreste an der Meßspitze hängenbleiben und die Meßergebnisse verfälschen (Doppelspitzeneffekt).

Die Bilder a) und b) in Abb. 56 zeigen die Oberfläche der silikonfreien Glasproben. Neben den deutlichen großen Partikeln (Bearbeitungsrückstände) ist die Oberfläche geprägt von kleinen Partikeln und Löchern von ca.1 nm Tiefe sowie von Spuren eingetrockneter Lösungsmittelreste. Die Ergebnisse sind vergleichbar mit vorangegangenen Messungen [151].

Die silikonisierten Glasproben weisen deutliche Bearbeitungsspuren in Form von ca. 6 bis 8 nm tiefen Riefen auf, die in den Bildern c) und d) in Abb. 56 zu sehen sind. Anhand dieser Spuren lassen sich Rückschlüsse auf die Schichtdicke der Silikonschicht ziehen.

Ein Kontrast im Phasenbild gibt Auskunft darüber, daß es sich um eine Änderung des Materialzustandes handelt. Eine homogene Probe würde keinen Phasenkontrast zeigen.

Da in den Phasenbildern ein deutlicher Kontrast erkennbar wird, kann davon ausgegangen werden, daß die homogene Silikonschicht abgetragen wurde (mit hoher Wahrscheinlichkeit durch ein Aneinanderreiben der Proben im Glasröhrchen beim Transport). Beim Abrieb haben sich die gelösten Partikel entlang der Bearbeitungsspur abgelagert, wodurch sich die parallele Anordnung der Partikel erklären ließe.

In c) und d) sind Hinweise für eine Entnetzung eines Filmes erkennbar, der sich auf der homogenen Silikonschicht befindet.

Andere Aufnahmen (nicht dargestellt) zeigten, daß es auch Gebiete mit einer ungestörten homogenen Silikonschicht gibt. Aufgrund der Störfaktoren (Probengeometrie, störende große Partikel) war eine quantitative Aussage zur Verteilung über die Probenoberfläche nicht möglich.

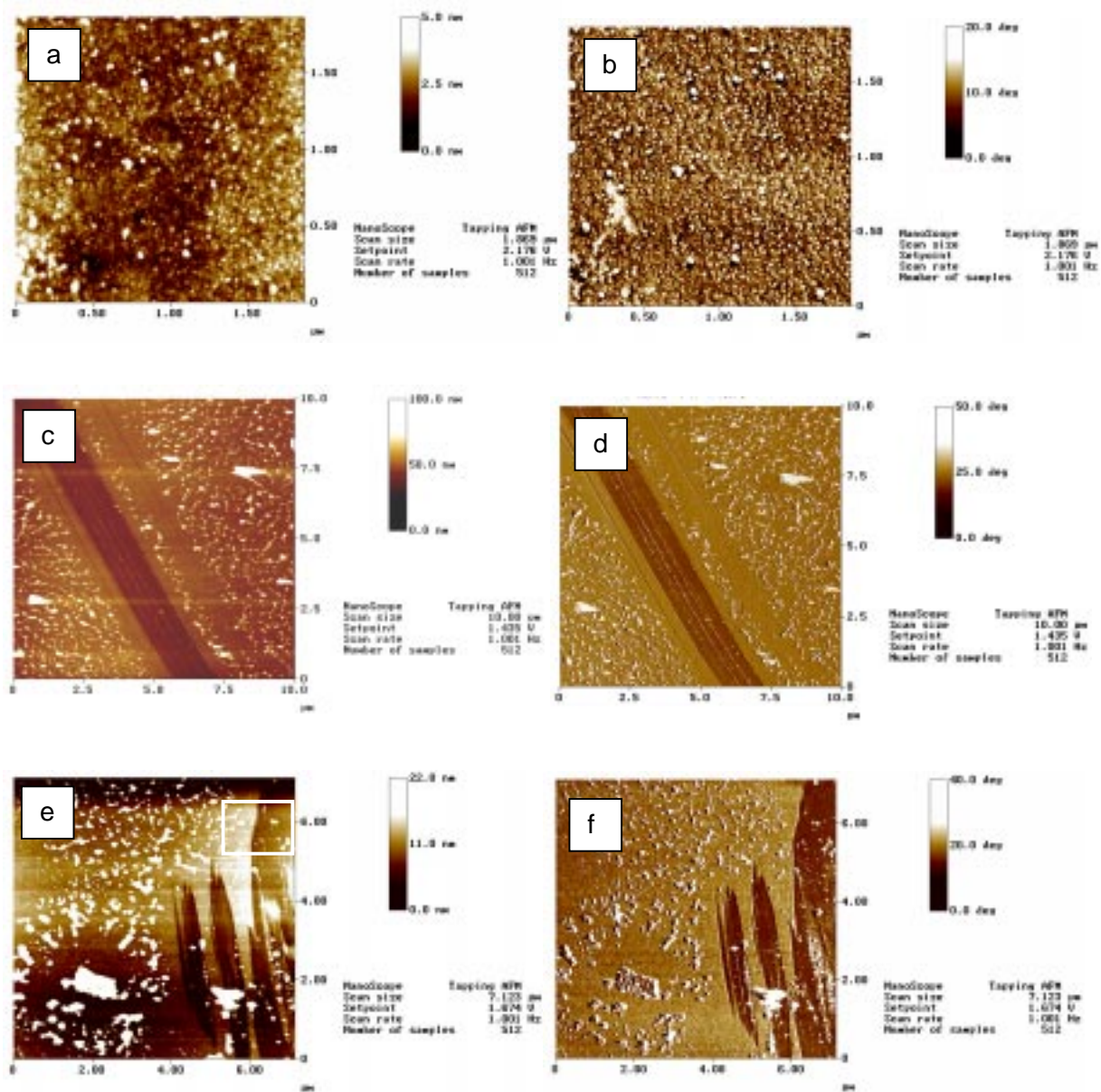


Abb. 56 Tapping-AFM Bilder von drei verschiedenen Glasproben
 a) nicht silikonisiert, b) nicht silikonisiert: Phasenkontrastbild
 c) einbrennsilikonisiert d) einbrennsilikonisiert: Phasenkontrastbild
 e) silikonisiert, extrahiert f) silikonisiert, extrahiert: Phasenkontrastbild

Die silikonisierten Glasproben, die nach dem Silikonisieren noch mit Lösungsmittel behandelt wurden (Abb. 56 e/f), sind ebenfalls durch große Partikel (> 100 nm), Bearbeitungsspuren von ca. 3 bis 6 nm und Tröpfchen eines entnetzten Filmes auf einer homogenen Schicht (Abb. 56 e/f) charakterisiert.

Bei starker Vergrößerung (Abb. 57) eines Areals mit einer Riefe in der Silikonschicht ist rechts neben der Schicht die ursprüngliche Glasstruktur sehr deutlich zu erkennen.

Die Aufnahmen bestätigen aber vor allem, **daß die Silikonschicht durch die Lösemittelbehandlung nicht entfernt wurde**, denn diese ist durch den deutlichen Materialkontrast noch gut sichtbar. Eine exakte Bestimmung der Schichtdicke bei den Bearbeitungsspuren kann nicht vorgenommen werden, da nicht bekannt ist, wie tief der jeweilige Defekt in der Schicht wirklich ist bzw. ob er genau der Höhe der Silikonschicht entspricht.

Bei mehreren Bestimmungen zeigte sich dennoch eine Tendenz zur Abnahme der Schichtdicke von 6-8 nm bei silikonisierten Proben und 4.6-5.1 nm nach der Extraktion und im Falle der ausgewählten Probenstelle in Abb. 57 entspricht die Schichtdicke tatsächlich dem Höhenunterschied zwischen Glas und Silikon.

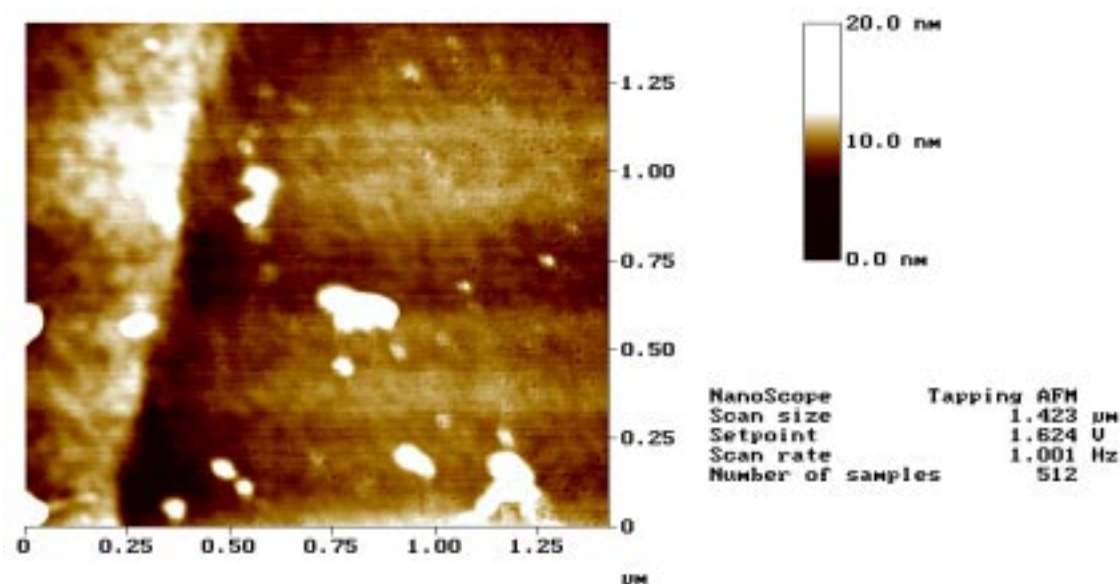


Abb. 57 Vergrößerter Ausschnitt aus Abb. 56 e)

Genau wie bei den nicht extrahierten Proben sind hier die Kratzspuren in der Oberflächenschicht zu sehen, die bei der unbehandelten Probe fehlen. Die Ergebnisse der chemischen Oberflächenanalyse können also hier im Gegensatz zur Rasterelektronenmikroskopie visualisiert werden.

10.4 ZUSAMMENFASSUNG

Durch die vorstehend beschriebenen Analysen konnte die Tauglichkeit der AFM-Technik zur topographischen Darstellung von silikonisierten Glasproben aufgezeigt werden. Die mit dem Glas verbundene Silikonschicht und deren Verbleib nach Lösemittelextraktion konnte hierbei auch sichtbar gemacht werden und bestätigt damit die chemischen Analysen mittels ESCA und TOF-SIMS.

Eine detaillierte Interpretation der Topographien bietet sich im vorliegenden Fall jedoch nicht an, da die Verunreinigungen der Proben viele Unsicherheiten mit sich bringen. Die für einen entnetzten Film sprechenden Strukturen finden sich meist auch in den Bearbeitungsriefen und sind damit nicht typisch für die Silikonschicht. Vermutlich resultieren sie eher aus der Lösemittelbehandlung. Ebenfalls sind die zufällig entstandenen Riefen für eine genaue Schichtdickenbestimmung ungeeignet.

Die Prüfung authentischer Behältnisproben ist daher als schwierig anzusehen, da eine starke Partikelbelastung durch das Ausschneiden der Muster und eine Verunreinigung durch die Lösemittel-Behandlung nicht zu vermeiden ist.

11 CHARAKTERISIERUNG VON SILIKONÖLEN VERSCHIEDENER VISKOSITÄT MIT GRÖSSENAUSSCHLUSS-CHROMATOGRAPHIE

- ➔ **Veränderung von Molekulargewichtsparametern durch thermische Belastung**

11.1 PROBLEMSTELLUNG

Zur Beschreibung von Polydimethylsiloxanen werden häufig nur deren Viskositäten angegeben. Dieser Parameter ist allerdings nur wenig geeignet, die molekularen Verhältnisse in Silikonölen zu beschreiben, auch wenn die Viskosität des Polymeren mit dem mittleren Molekulargewicht der Substanz in Beziehung steht.

Viskositäten lassen sich grob durch gezielt gesteuerte Synthesen aber auch durch Mischen verschiedener Viskositätsstufen einstellen. Über die Breite und Symmetrie einer polymeren Verteilung kann durch die Viskosität aber nichts ausgesagt werden. Für einige technische Anwendungen mag die Angabe der Viskosität ausreichend sein, Informationen über den Gehalt an z.B. niedermolekularen Substanzen und über die Verteilung der Homologen können dadurch jedoch nicht abgeleitet werden.

11.2 GEL-PERMEATIONS-CHROMATOGRAPHIE

In der Praxis ist das Verfahren der Größenausschlußchromatographie (engl.: size exclusion chromatography SEC) zur Charakterisierung von Polymeren weit verbreitet. Bei Verwendung von organischen Lösemitteln wird dieses HPLC-Verfahren zumeist als Gel-Permeations-Chromatographie bezeichnet.

Das Trennprinzip der Methodik besteht darin, daß polymere Moleküle bei angenommener knäuelartiger, kugelförmiger Gestalt unterschiedlicher Größe eine verschiedene starke Eindringmöglichkeit und -tiefe in die Poren eines als Trennphase verwendeten porösen Gels besitzen. Die Trennung erfolgt dabei nicht durch direkte Wechselwirkung mit einer stationären Phase durch Adsorption und Verteilung wie bei anderen chromatographischen Verfahren. Grundlage der Trennung ist ein siebartiger Effekt, bei dem die Moleküle nach ihrem in Lösung tatsächlich vorhandenen hydrodynamischen Volumen getrennt werden.

Nach entsprechender Kalibrierung und Detektion mit geeigneten Verfahren können Molekulargewichte von Polymeren bestimmt werden.

Details bei Yau & Kirkland [160].

11.2.1 Molekulargewichtsdefinitionen

Zur Beschreibung einer molekularen Verteilung von Polymeren sind verschiedene Parameter definiert worden. Ein "absolutes" mittleres Molekulargewicht existiert nicht. Daher sind unterschiedliche Molekulargewichtsmittel festgelegt worden, mit denen man die jeweiligen Verteilungen beschreiben kann. Die wichtigsten Mittelwerte sind:

- das zahlenmittlere Molekulargewicht MW_n (number average molecular weight)
- das gewichtsmittlere Molekulargewicht MW_w (weight average molecular weight)

Sie sind folgendermaßen definiert (Schreibweise nach [161]):

$$(22) \quad \text{Zahlenmittel:} \quad \overline{M}_n = \frac{\sum_{i=1}^n (n_i M_i)}{\sum_{i=1}^n n_i}$$

$$(23) \quad \text{Gewichtsmittel:} \quad \overline{M}_w = \frac{\sum_{i=1}^n (n_i M_i) M_i}{\sum_{i=1}^n (n_i M_i)}$$

wobei: n_i = Anzahl der Moleküle des Molekulargewichtes M_i
 M_i = Molekulargewicht der Molekülsorte i
 n = Gesamtanzahl der Moleküle

Damit ist das Zahlenmittel der mit dem Stoffmengengehalt gewichtete arithmetische Mittelwert (entspr. der Gesamtmasse geteilt durch die Gesamtanzahl aller Moleküle) und das Gewichtsmittel das mit dem Massengehalt gewichtete arithmetische Mittel des Molekulargewichtes M der Massenverteilung.

In der differentiellen Verteilungskurve (logMW gegen Gewichtsfraktion) eines Polymeren liegt M_n meist etwas niedrigerer, M_w etwas höher als das sichtbare Maximum (M_{peak}) der Kurve.

Der dritte wichtige Parameter zur Beschreibung der Molekulargewichtsverteilung ist der Polydispersitätsindex. Der Quotient aus Zahlen- und Gewichtsmittel ist eine Meßgröße für die Breite einer Verteilung. Bei monodispersen Polymeren ist $Pd = 1$.

$$(24) \quad \text{Polydispersitätsindex} \quad Pd = \frac{M_w}{M_n}$$

11.2.2 Detektionsverfahren

Um die durch Gelpermeation getrennten Molekülfraktionen in bezug auf das Retentionsvolumen detektieren zu können, hat man die Möglichkeit, verschiedene Detektoren an das Trennsystem zu koppeln. Neben den Detektoren, die auf molekulare Absorption reagieren (IR, UV), verwendet man häufiger solche, die Substanzen unabhängig von deren Absorptionseigenschaften detektieren können. Am wichtigsten sind:

1. Refraktationsindexdetektor
2. Differentialviskosimeter
3. Laserstreulichtdetektor

Die einzelnen Detektoren können auch untereinander gekoppelt werden, um die Detektion für möglichst viele verschiedenartige Substanzen zu ermöglichen.

Literatur: Detektions und Kalibrierverfahren allgemein: [160,161]; Viskosimetrie verdünnter Lösungen allgemein [162] und speziell über PDMS [163,164]; Grundlagen der Lichtstreuungsmessung: [161,165]; Universelle Kalibrierung:[166]

11.3 BESTIMMUNG DER MOLEKULARGEWICHTSVERTEILUNG VERSCHIEDENVISKOSER SILIKONÖLE

11.3.1 Literatur

Die Größenausschlußchromatographie ist geeignet, um vergleichende Betrachtungen an verschiedenen Polydimethylsiloxanen anzustellen. Zum Beispiel wurden von Muller und Opila [167] einige Silikonöle unterschiedlicher Viskosität mittels SEC untersucht. Zuvor war festgestellt worden, daß kriechfähige niedermolekulare Silikonöle aus vernetzten Silikonmaterialien ausgetreten waren und die Ursache für Kontaktfehler in elektronischen Geräten darstellten. Die Autoren konvertierten die erhaltenen Molekulargewichtsverteilungen der verschiedenen Proben in Viskositätsverteilungen und schufen damit eine Charakterisierungsmöglichkeit für Silikonöle hinsichtlich des Gehaltes an niedermolekularen Siloxanen.

Dogson et al. [168] studierten gleichermaßen Verteilungen von cyclischen und kettenförmigen Polysiloxanen. Mit einer präparativ arbeitenden GPC-Anlage konnten sie aus polydispersen Polysiloxanen über 15 verschiedene, sehr eng verteilte Fraktionen gewinnen. Es war außerdem möglich, geringe Anteile an linearen Siloxanen in cyclischen Polymeren zu berechnen.

Cassidy et al. [169] analysierten die Verunreinigung von Industrieabwässern durch niedermolekulare Polysiloxane. Durch Vergleich der Größenausschlußmethode mit einem konventionellem HPLC-Verfahren wurde festgestellt, daß mit letzterem eine deutlich bessere Trennung der kleinen Moleküle zu erreichen war.

Kendrick [170] studierte die Molekulargewichtsverteilungen von drei niedermolekularen Polydimethylsiloxanen und verglich die Ergebnisse mit Molekulargewichtsdaten aus GC-Analysen und fraktionierter Präzipitation. GPC erwies sich als das beste Verfahren, jedoch waren bei den kurzkettigen Polymeren Konzentrationseffekte zu beachten.

Neben diesen Studien an Polydimethylsiloxanen selbst wird die GPC heute häufig als Referenzmethode eingesetzt. In der jüngeren Vergangenheit ist es möglich geworden, mit neuen massenspektroskopischen Verfahren polymere Verteilungen in ihre einzelnen Homologen aufzulösen (MALDI-TOF/TOF-SIMS).

Da die Bestimmung von Molekulargewichtsverteilungen aus diesen Spektren wegen Diskriminierung im Hochmassenbereich nicht unproblematisch ist, wird die SEC dort zur Überprüfung eingesetzt (z.B. Montaudo et al. [171] (MALDI-TOF) oder Bletsos/Hercules et al. [172] (TOF-SIMS)).

11.3.2 Methodik

Zur Analyse wurde ein kombiniertes SEC-Visc-LS-System eingesetzt. Dabei werden hinter ein größenaußschlußchromatographisches Trennsystem (SEC) ein kombinierter Detektor aus Differentialrefraktometer und -viskosimeter sowie ein Lichtstreuendetektor geschaltet.

Aus den drei Detektorsignalen können die Molekulargewichtsverteilungen, die intrinsische Viskosität und der Trägheitsradius (radius of gyration) berechnet werden.

SEC: Hewlett Packard HPLC Anlage Modell HP1100.

Detektion:

- a) RI-Detektor
- b) DV-Detektor a+b : Dual Detector M 250, Fa. Viskotec
- c) LS-Detektor Modell PD2020, Fa. Precision Detectors

Auswertungs-Software: TRI-SEC, Fa. Viskotec

Eine detaillierte Darstellung des Meßprinzips eines dualen Detektors (a+b) gibt Haney [173].

11.3.2.1 Meßbedingungen

Säule: Merck LiChrogel PS Mix (10 µm) 250 x 7 mm
 (= sphärisches Hochleistungsgel auf Styrol-Divinylbenzol-
 Polymerisatbasis)

Eluent: Toluol

Flußrate: 0.5 ml/min

Detektortemperatur: 30° C

Streulichtwinkel: 90° (= right angle laser light scattering RALLS)

Wellenlänge (LS): 685 nm

11.3.2.2 Untersuchungsmaterial

Untersucht wurden jeweils zwei Chargen von handelsüblichen Silikonölen, die für medizinisch-pharmazeutische Zwecke angeboten werden.

Es handelte sich dabei um die Produkte

- Dow Corning 360 medical fluid: 20, 100, 350, 1000 und 12500 cSt.
- Baysilone-MPH: 50, 100, 300, 350, 500, 1000, 1500 und 12500 cSt.
- Baysilone-M: 100 cSt.

11.3.2.3 Durchführung

Von allen angegebenen Silikonölen wurden Einwaagen von 5 mg/ml angefertigt. 50 µl der jeweiligen Lösung wurden injiziert. Bei der angegebenen Flußrate wurden Gelchromatogramme mittels der drei Detektoren aufgezeichnet. Von jeder Lösung wurde eine Doppelinjektion vorgenommen.

11.3.2.4 Kalibrierung

Die Kalibrierung des Meßsystems erfolgte mit engverteilten Polydimethylsiloxanstandards nachfolgend aufgeführter Eigenschaften.

Da das Viskositätssignal zur Zeit der Messungen nicht einwandfrei erschien, mußte auf eine universelle Kalibrierung verzichtet werden. Es wurde daher eine Kalibrierung durch SEC-RI-LS-Kopplung vorgenommen (siehe [160,161])

Standard	M_{Peak} [g/mol]	M_w [g/mol]	M_w (LS) [g/mol]	M_n [g/mol]	Pd M_w / M_n
Pdms3n	2400	2490	2770	1800	1.40
Pdms5bn	5600	5650	5800	4740	1.19
Pdms20n	15700	15400	15800	14700	1.05
Pdms4081n	46500	41300	42000	28800	1.44
Pdms160n	152000	151000	157000	135000	1.12
Pdms4107	271000	285000	285000	242000	1.17

Tab. 20 PDMS-Standards für Kalibrierung

Als Standards wurden acht verschiedene Polydimethylsiloxane der Fa. Polymer Standards eingesetzt und unter den gleichen Bedingungen chromatographiert (siehe Tab. 20).

Sehr eng verteilte bzw. monodisperse Standards wie z. B. für Polystyrol sind bei Polysiloxanen kommerziell nicht erhältlich. Daher wurden polydisperse Polymere von möglichst geringem Pd-Index eingesetzt. M_{Peak} gibt das Molekulargewicht im Peakmaximum der differentiellen Verteilungskurve, M_w (LS) gibt das aus Lichtstreudaten errechnete Gewichtsmittel an.

Zur Analytik von Molekulargewichten mittels des Streulichtsignals ist die Kenntnis des Brechungsindexinkrements dn/dc (Gleichung (25)) wichtig. Es verhält sich proportional zur Differenz der Brechungsindices von gelöstem Stoff und Lösemittel:

$$(25) \quad \frac{dn}{dc} \approx (n_2 - n_1) \cdot v_{sp,2}$$

n_2 = Brechungsindex der Lösung

n_1 = Brechungsindex des Lösemittels

$v_{sp,2}$ = partielles spezifisches Volumen des gelösten Stoffes

Das Brechungsindexinkrement für zahlreiche Stoffe ist in der Literatur verzeichnet.

Durch die Chromatographie der Standards wird bei Verwendung des obigen Detektors keine Eichkurve mittels Retentionsvolumen erstellt, sondern eine Lichtstreukonstante für den betreffenden Detektor und die zu analysierende Stoffklasse berechnet.

11.3.3 Ergebnisse und Diskussion

Von jedem Silikonöl wurde ein Gelchromatogramm mit drei Detektoren aufgezeichnet. Man erhält ein Chromatogramm mit auf der Retentionsachse leicht versetzt erscheinenden Signalen.

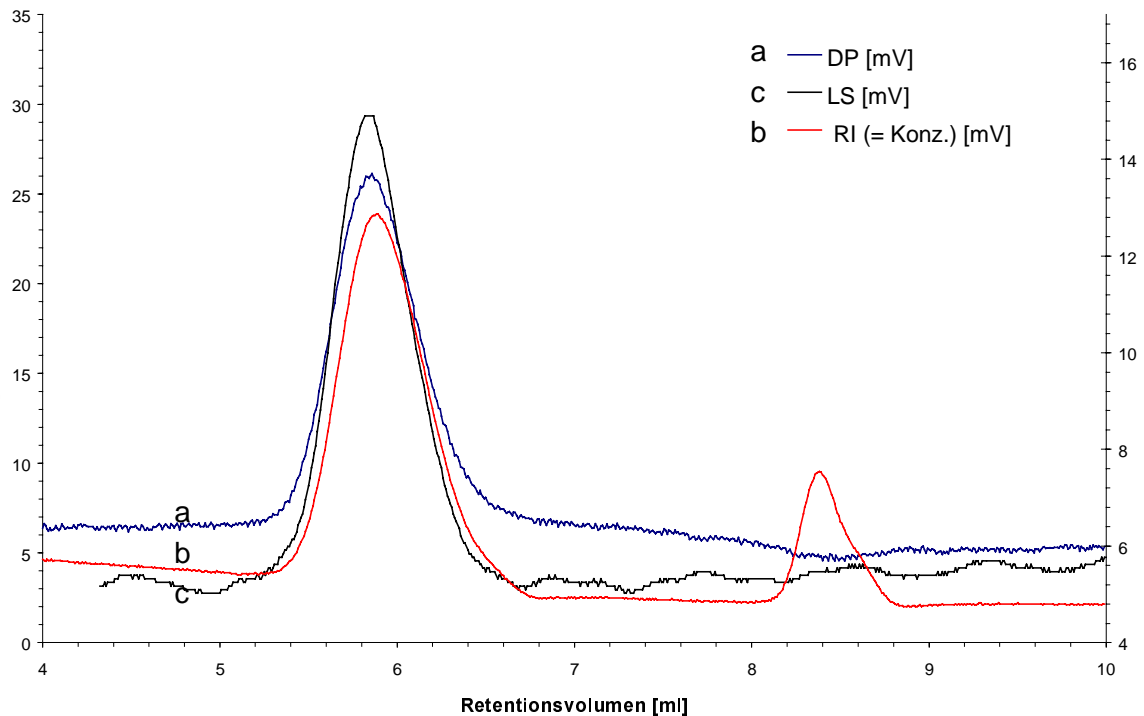


Abb. 58 Gelchromatogramm eines kommerziellen Polydimethylsiloxans

Abb. 58 zeigt ein typisches Chromatogramm am Beispiel des Produktes Dow Corning 350 cSt. Die Intensität der Signale ist sehr unterschiedlich und wurde daher auf ein vergleichbares Niveau skaliert.

Mittels der Kopplung lassen sich auch sehr niedermolekulare Substanzen erkennen, die zwar im Viskositäts- und Streulichtdetektor kein Signal geben, aber vom RID detektiert werden. Auf diese Weise können z. B. auch Verunreinigungen erkannt werden.

Der kleine Peak bei sehr hohem Retentionsvolumen wird durch Wasser im Lösemittel verursacht und tritt bei Standards wie auch bei Proben gleichermaßen auf. Die kleinen Moleküle erzeugen im Lichtstreu- und Viskositätsdetektor kein Signal.

Von allen eingesetzten Silikonölen wurden Molekulargewichtsverteilungen aus den gelchromatographischen Daten berechnet. Die Zielparameter waren:

- Bestimmung der Molekulargewichtsmittelwerte M_n , M_w und M_{peak}
- Beurteilung der Verteilungsform (Symmetrie) und Verteilungsbreite (Polydispersität)
- Vergleich zwischen verschiedenen Chargen desselben Herstellers
- Vergleich zwischen Silikonölen gleicher Viskosität von unterschiedlichen Herstellern
- evtl. Detektion von niedermolekularen Substanzen

Produkt	Charge	Viskosität [cSt]	M _{Peak} [g/mol]	M _w [g/mol]	M _n [g/mol]	Pd M _w / M _n
DC-360-mf	A	20	1818	2560	1960	1.31
DC-360-mf	B	20	1565	2570	2040	1.26
DC-360-mf	A	100	7245	8470	6255	1.35
DC-360-mf	B	100	7970	8700	7210	1.21
DC-360-mf	A	350	18251	19750	12700	1.56
DC-360-mf	B	350	17686	19050	12350	1.55
DC-360-mf	A	1000	27104	37800	16550	2.29
DC-360-mf	B	1000	26129	30400	18350	1.66
DC-360-mf	A	12500	61047	74150	52500	1.42
DC-360-mf	B	12500	74925	72800	52500	2.28
Baysilone-M	A	100	6941	8910	5440	1.64
Baysilone-M	B	100	7507	8685	5860	1.49
Baysilone-MPH	A	50	4113	5320	3670	1.43
Baysilone-MPH	B	50	3405	5270	3255	1.61
Baysilone-MPH	A	100	7695	8775	5940	1.48
Baysilone-MPH	B	100	7520	8755	6045	1.45
Baysilone-MPH	A	300	16273	18250	9375	1.95
Baysilone-MPH	B	300	15515	17400	9145	1.90
Baysilone-MPH	A	350	16514	18100	12100	1.51
Baysilone-MPH	B	350	16843	18400	11250	1.64
Baysilone-MPH	A	500	20758	22850	12300	1.86
Baysilone-MPH	B	500	21529	22250	11200	1.99
Baysilone-MPH	A	1000	28093	29250	18000	1.63
Baysilone-MPH	B	1000	28283	30500	16650	1.85
Baysilone-MPH	A	1500	35373	35900	26250	1.37
Baysilone-MPH	B	1500	32622	33750	20100	1.68
Baysilone-MPH	A	12500	49713	68500	33900	1.95
Baysilone-MPH	B	12500	67453	68800	41500	1.66

Tab. 21 Verteilungsparameter verschiedener Polydimethylsiloxane aus SEC-Daten
mf = medical fluid

Einen Überblick der berechneten Verteilungsparameter der Lösungen von reinen Silikonölen zeigt Tab. 21. Alle Werte in der Tabelle sind Mittelwerte aus den jeweiligen Doppelbestimmungen. M_{Peak} ist das Molekulargewicht mit der größten prozentualen Gewichtsfraktion.

11.3.4 Vergleich der Verteilungen innerhalb der Produktreihen

In kumulativen und differentiellen MW-Verteilungen wurden die Produkte nebeneinander dargestellt, um deren Form und Symmetrie zu evaluieren. Abb. 59 faßt die Verteilungen aller Dow Corning-Produkte einer Charge zusammen. Dargestellt sind die kumulativen und differentiellen Verteilungskurven jeweils einer Charge des betreffenden Silikonöls.

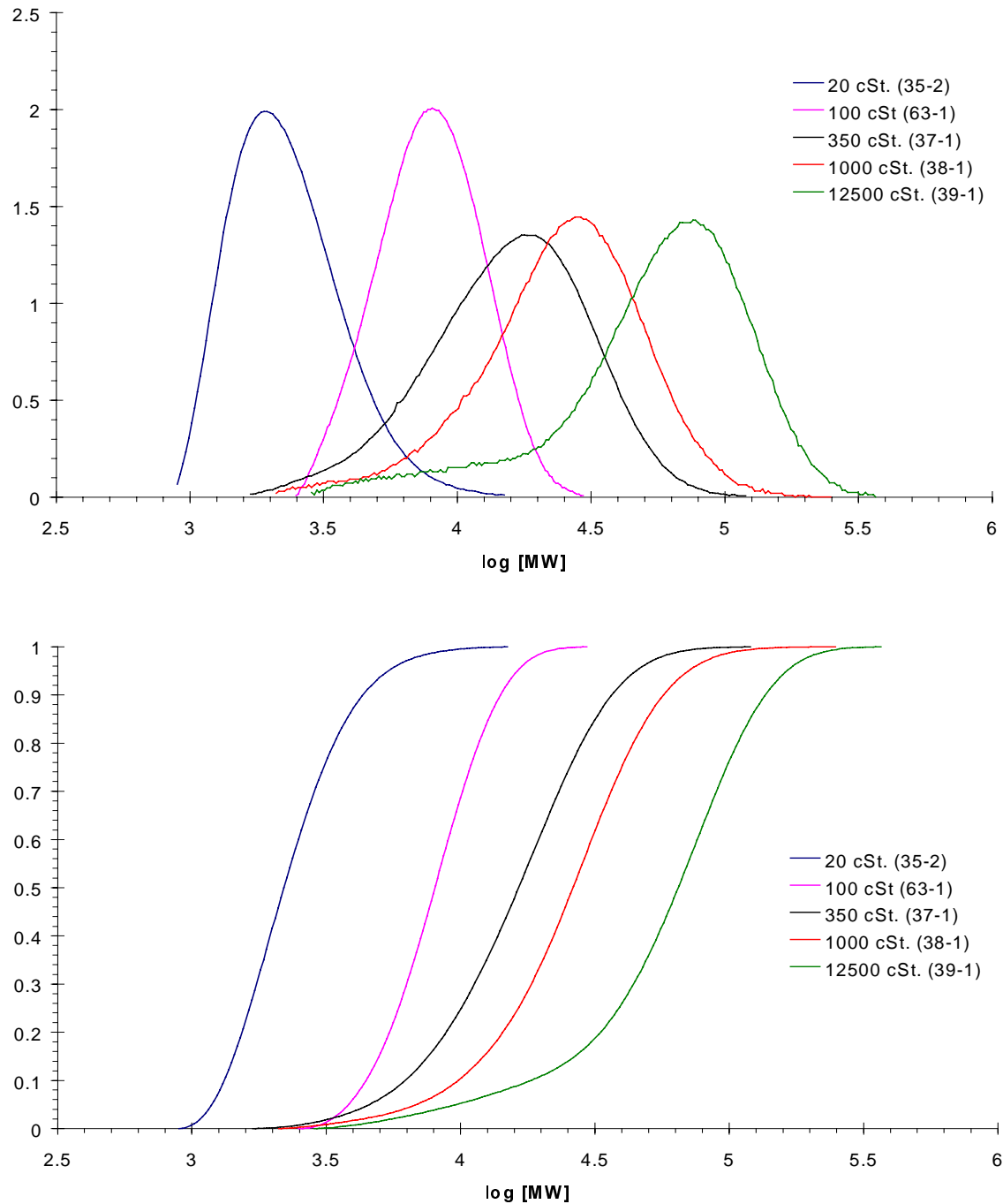


Abb. 59 Molekulargewichtsverteilungen von Dow Corning Produkten
oben: differentiell; unten: kumulativ (Legende: v. links nach rechts)

Bei diesem Vergleich kann man sofort erkennen, daß die Kurven bezüglich ihrer Symmetrie nicht einheitlich sind. Die stärkere Neigung der kumulativen Kurven von 350 cSt.-, 1000 cSt.- und 12500 cSt.-Silikonölen zeigt eine größere Verteilungsbreite an. Außerdem besitzen sie eine Asymmetrie an der Seite niedriger Molekulargewichte, besonders auffallend beim hochviskosen 12500 cSt.-Öl. Wenn man die relative Lage der zugehörigen dif-Verteilung betrachtet, erscheint es durchaus möglich, daß diesem Öl Anteile z.B. eines 100 cSt.-Öles zur Viskositätseinstellung zugesetzt wurden. Auch die 350 cSt.- und 1000 cSt.-Öle könnten möglicherweise Mischungen sein.

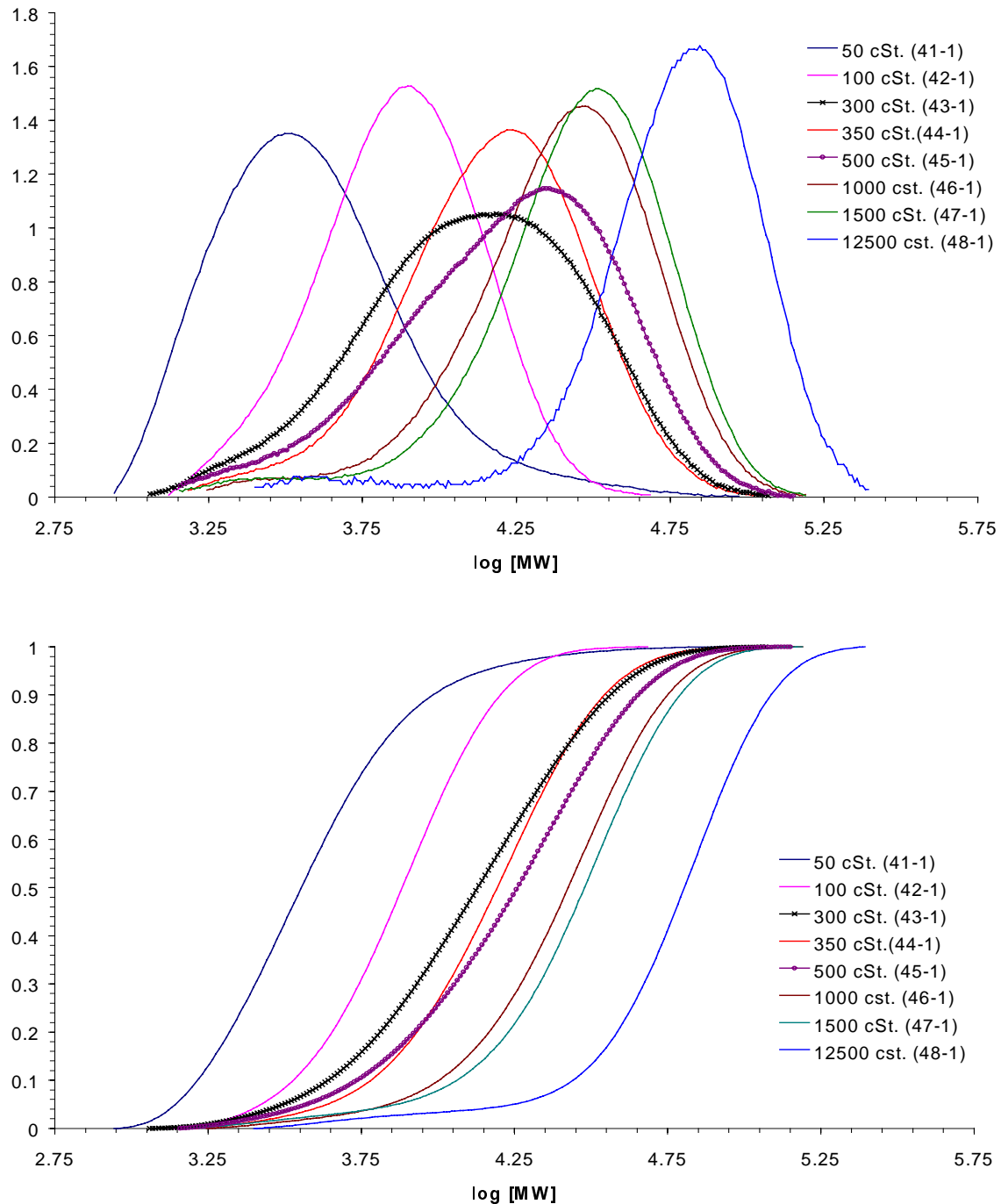


Abb. 60 Molekulargewichtsverteilungen von Baysilone-Silikonölen
oben: differentiell; unten: kumulativ, (Legende: v. links nach rechts)

Man könnte erwarten, daß die sigmoiden Summenverteilungen mit steigender Viskosität parallelversetzt auf der Abszisse erscheinen. Im Gegensatz dazu verlaufen sie zueinander derart, daß bis auf das 20 cSt.-Öl Überschneidungen aller Linien im Bereich kleiner Molekulargewichte auftreten. Diese liegt bei einem logMW von 3.5 entsprechend einem Molekulargewicht von ca. 3200 g/mol. Offensichtlich enthalten alle Siliconöle demnach auch Substanzen niedrigeren Molekulargewichtes.

Der Vergleich der Baysilone-Produktreihe liefert ähnliche Befunde wie bei den Dow Corning-Produkten. Die Form der Verteilungspeaks ist in den meisten Fällen vergleichbar und symmetrisch. Auffallend sind jedoch die Kurven der 300 und 500 cSt.-Öle. Die erste zeigt eine

deutlich rundere, weniger peakartige Verteilung, bei der zweiten sieht man eine Asymmetrie auf der niedermolekularen Seite.

In der kumulativen Verteilung verhalten sich beide ebenfalls abweichend. Während alle anderen Kurven relativ gleichmäßig parallelverschoben sind, neigen sich die 300- und 500 cSt.-Kurve und kreuzen die anderen Linien. Vermutlich wurden diese beiden Qualitäten durch Abmischung aus den anderen Standardviskositäten erhalten.

Gegenüber der Dow Corning-Reihe ist als Unterschied zu bemerken, daß bis auf das 20 cSt.- und das 12500 cSt.-Silikonöl alle anderen Viskositäten einen in etwa gleichen Bereich mit jeweils unterschiedlicher Lage des Maximums abdecken. Die berechneten niedrigen log-Molekulargewichte liegen bei ca. 3 und enden auf der hochmolekularen Seite bei etwa 5.2.

In der Dow Corning-Reihe lagen die Endpunkte versetzt. Alle Baysilone-Öle zwischen 100 und 12500 cSt. enthalten also kleine Fraktionen niedriger, aber auch sehr hoher Molekulargewichte.

11.3.4.1 Chargen- und Herstellervergleich

Neben dem Vergleich verschiedenviskoser Produkte wurden auch Chargen derselben Hersteller sowie gleichviskose Produkte unterschiedlicher Erzeuger verglichen.

Gegenübergestellt wurden vor allem die Produkte der Viskositäten 100, 350 und 1000 cSt., die im pharmazeutischen Bereich häufig eingesetzt werden. Qualitäten von 100 und 350 cSt.-Silikonölen dienen zur Glassilikonisierung. 1000 cSt.-Öle werden zur Gummistopfen-silikonisierung eingesetzt. Als weiterer Vergleich wurden noch die hochviskosen 12500 cSt.-Öle ausgewählt.

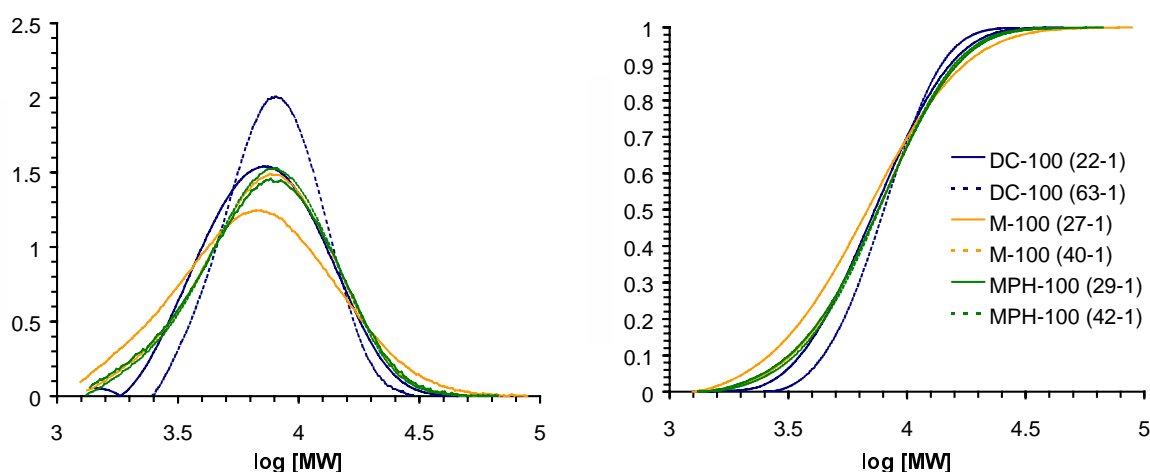


Abb. 61 Molekulargewichtsverteilungen von 100 cSt.-Silikonölen
links: differentiell; rechts kumulativ

Von Ölen der Viskosität 100 cSt. standen drei verschiedene Produkte zur Verfügung. In Abb. 61 wurde die Molekulargewichtsverteilung (= MGV) der drei Artikel in jeweils zwei Chargen gegenübergestellt.

Daraus geht hervor, daß sich die einzelnen Produkte durchaus unterscheiden. Zum Beispiel zeigt die Verteilung des Öles Baysilone-M-100 (Produkt 27-1) im Vergleich zur zweiten Charge (Produkt 40-1) ein niedrigeres Maximum und eine deutlich breitere Verteilung.

Zwei Chargen der Produkte von Dow Corning (DC) unterscheiden sich ebenfalls in Breite und Symmetrie. Anders bei den Baysilone-MPH Ölen: Hier liegen zwei unterschiedliche Chargen mit einer fast identischer Verteilungskurve vor.

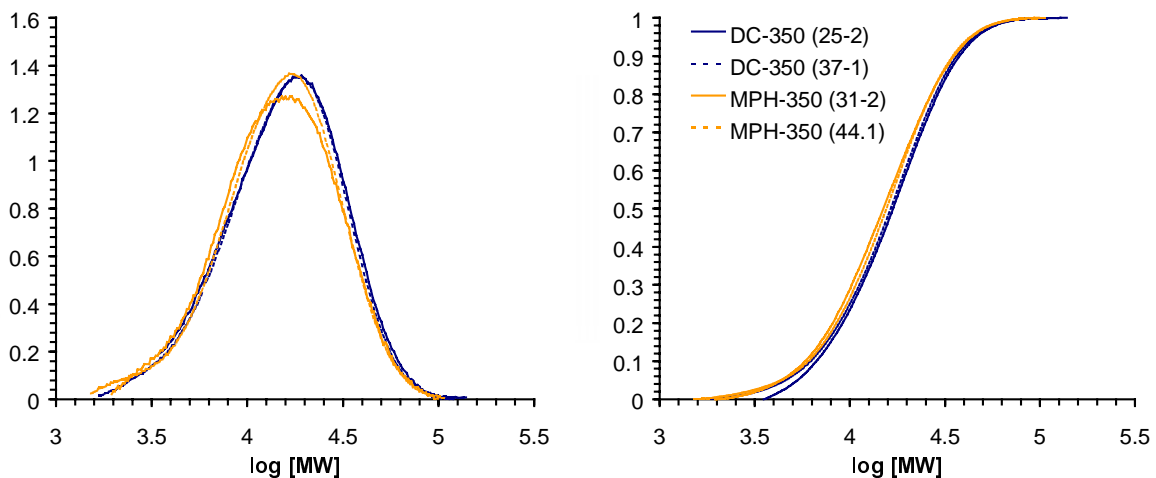


Abb. 62 Molekulargewichtsverteilungen von 350 cSt.-Silikonölen
links: differentiell; rechts kumulativ

Das bedeutet, daß die festgestellten Abweichungen nicht produktspezifisch, sondern eher chargenspezifisch sind. Die interindividuellen Unterschiede hängen daher mehr von den einzelnen Produktionsbedingungen ab. Bei gleicher Viskosität sind also die molekularen Verhältnisse häufig verschieden.

Vergleichsweise einheitlich erscheinen die 350 cSt.-Öle von Dow Corning und Bayer (Abb. 62). Nur Produkt 31-2 hat ein gegenüber den anderen leicht verschobenes Maximum. Alle zeigen eine Asymmetrie am linken Schenkel, die auf das Vorhandensein von kürzerkettigen Dimethylsiloxanen hinweist. Sonst sind im Rahmen der Reproduzierbarkeit der Verteilungskurven keine Unterschiede zu erkennen.

Interessant ist auch der Vergleich der 1000 cSt.-Öle. Hier bestätigt sich die Theorie, daß nicht ein Hersteller immer gleich verteilte Ware anbietet, sondern jedes einzelne Produkt eine eigene Charakteristik aufweist.

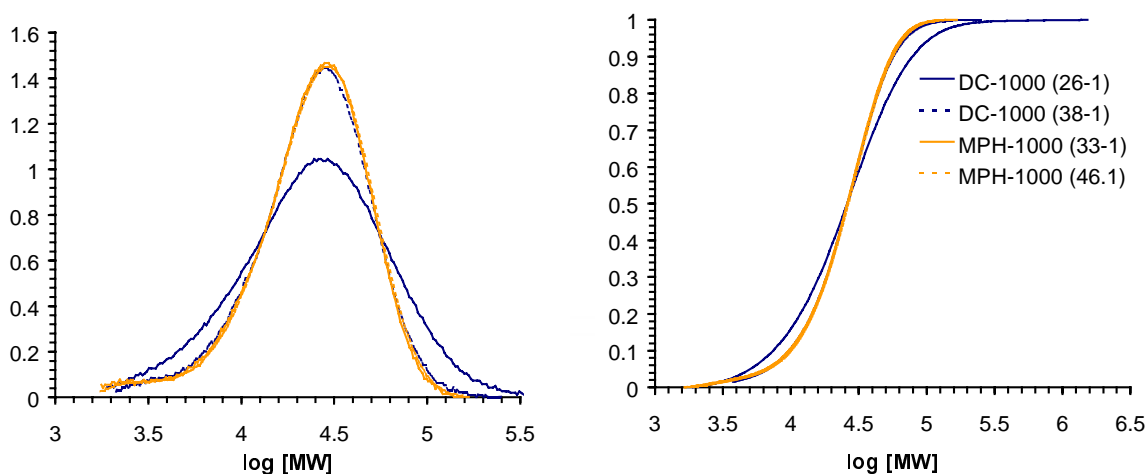


Abb. 63 Verteilungskurven von 1000 cSt.-Silikonölen
links: differentiell; rechts kumulativ

In Abb. 63 fällt sofort eine Verteilungskurve auf, die von den anderen abweicht. Eine Charge des Dow Corning Silikonöls ist zwar im Maximum kaum gegen die anderen verschoben, besitzt aber eine deutlich breitere Verteilung. Alle anderen sind nahezu identisch.

Auch beim Vergleich der hochviskosen 12500 cSt.-Öle (Abb. 64) sind deutliche Unterschiede zu erkennen. Die peak-Mittel aller Kurven liegen unterschiedlich.

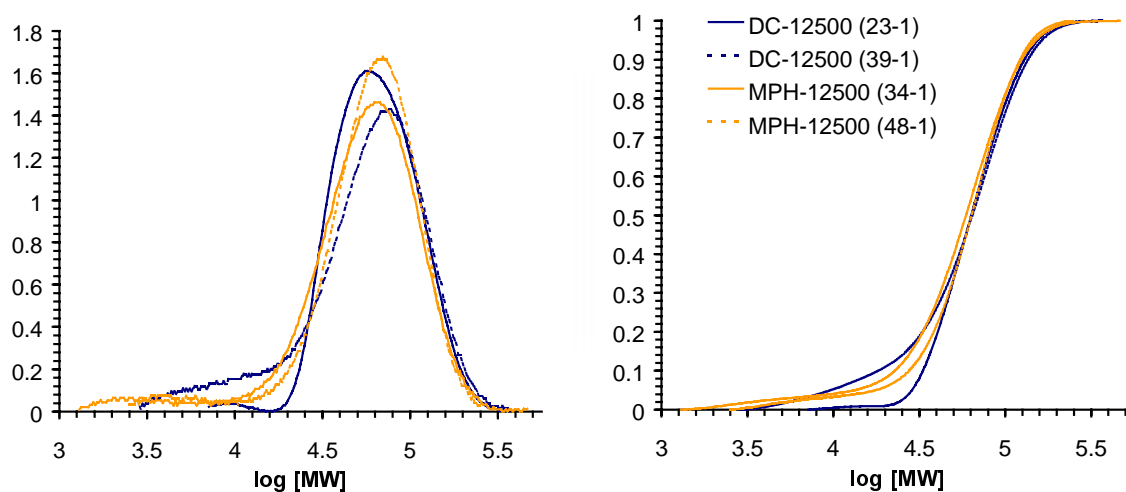


Abb. 64 Verteilungskurven von 12500 cSt.-Silikonölen
links: differentiell; rechts kumulativ

Bei Produkt 34-1, 39-1 und 48-1 wurden Schultern auf der niedermolekularen Seite detektiert und mit ausgewertet. Das führt bei den beiden erstgenannten zu einer Erhöhung des Polydispersitätsindex auf 1.95 bzw. 2.28. Wie aus Tab. 21 zu entnehmen ist, liegen die zahlen- und gewichtsmittleren Molekulargewichte für die jeweiligen Hersteller bei charakteristischen Werten.

11.3.4.2 Bewertung des Gehaltes an Fraktionen bestimmter Kettenlängen

Neben den vorstehenden Betrachtungen wurden aus den kumulativen Verteilungskurven auch die innerhalb bestimmter Fraktionen enthaltenen Gewichtsprozente an Dimethylsiloxanen bestimmter Kettenlängen errechnet.

Die Molekulargewichtsverteilungen liefern die Fraktionen nicht in der hier angegebenen Genauigkeit, Schwankungen von ± 10 Siloxaneinheiten (= 740 g/mol) sind sicher realistisch.

Relative Aussagen können dadurch trotzdem gewonnen werden.

Produkt und Viskosität	Charge	Fraktion in [%]			
		0 - 3700	3700 - 7400	7400 – 74000	74000 – max.
DC-20	A	83.05	16.95	0.00	0.00
DC-20	B	84.85	15.15	0.00	0.00
DC-100	A	11.35	39.91	48.74	0.00
DC-100	B	4.10	38.90	57.00	0.00
DC-350	A	1.65	11.55	86.25	0.55
DC-350	B	2.35	10.80	86.45	0.40
DC-1000	A	2.15	7.30	79.60	10.95
DC-1000	B	1.35	4.30	90.35	4.00
DC-12500	A	0.00	0.48	59.91	39.61
DC-12500	B	1.15	3.15	54.45	41.25
B-M-100	A	19.00	34.55	46.45	0.00
B-M-100	B	15.20	34.80	50.00	0.00
B-MPH-50	A	39.30	39.75	20.95	0.00
B-MPH-50	B	49.10	34.55	16.35	0.00
B-MPH-100	A	14.30	34.30	51.40	0.00
B-MPH-100	B	13.80	35.10	51.10	0.00
B-MPH-300	A	6.95	17.00	75.20	0.85
B-MPH-300	B	7.15	16.70	75.60	0.55
B-MPH-350	A	2.03	11.62	86.15	0.20
B-MPH-350	B	3.70	11.90	84.00	0.40
B-MPH-500	A	3.80	9.85	84.35	2.00
B-MPH-500	B	5.35	11.80	81.10	1.75
B-MPH-1000	A	1.90	3.70	91.85	2.55
B-MPH-1000	B	2.55	4.35	88.90	4.20
B-MPH-1500	A	0.25	2.75	94.60	2.40
B-MPH-1500	B	2.05	2.55	91.00	4.40
B-MPH-12500	A	1.70	1.50	59.00	37.80
B-MPH-12500	B	0.45	1.15	61.05	37.35

Tab. 22 Prozentuale Anteile von Siloxanfraktionen am Gesamtpolymer (Handelsprodukte)

Die angegebenen Werte in Tab. 22 sind Mittelwerte aus den jeweiligen Doppelbestimmungen der SEC-Analyse. Unterteilt wurden die Verteilungen in vier Fraktionen:

- | | | | |
|----|------------------|---|---------------------------|
| 1. | 0–3700 g/mol | ≡ | 0-50 Siloxaneinheiten |
| 2. | 3700–7400 g/mol | ≡ | 50-100 Siloxaneinheiten |
| 3. | 7400–74000 g/mol | ≡ | 100–1000 Siloxaneinheiten |
| 4. | 74000–max g/mol | ≡ | >1000 Siloxaneinheiten |

Vor allem die Höhe der ersten Fraktion ist interessant, da diese niedermolekulare Siloxane enthält, die bei Temperaturen von 300–400° C unzersetzt verdampfen können. Im Hinblick auf die Einbrennsilikonisierung bei hohen Temperaturen kann sich dieser Anteil daher während der Temperaturbehandlung verändern.

Nach der vorliegenden Auswertung liefern die meisten Öle derselben Spezifikation, aber unterschiedlicher Chargen, im wesentlichen übereinstimmende Werte. Wie in der graphischen Auswertung fallen hier aber auch manche Silikonöle durch Abweichungen auf, z.B. enthält DC-100, Charge B gegenüber den anderen 100 cSt.-Ölen eine relativ kleine Menge der leichten Fraktion.

DC-1000 #A enthält gegenüber der zweiten Charge deutlich größere Anteile der Fraktionen 2 und 4. Die Breite der Verteilung in Abb. 63 spiegelt dieses Ergebnis graphisch wider.

Auch alle Silikonöle bis 1000 cSt. enthalten noch meßbare Mengen an niedermolekularen Substanzen bis 3700 g/mol. Besonders auffällig sind beide Chargen des Produktes MPH-500, die eine gegenüber den 350 cSt.-Qualitäten höheren Anteil der Fraktion 1 von ca. 4-5% enthalten. Der Anteil an Fraktion 1 beim 300er MPH-Öl ist ebenfalls hoch. Die Vermutung des Verschneidens zur Viskositätseinstellung wird bei diesen Produkten erhärtet.

Die Bewertung des Anteils der Fraktion 1 bei den Ölen über 100 cSt. ist auf Grund der schwierigen Auswertung und des schwachen Signals in diesem Bereich unsicher.

Ein Vergleich mit gaschromatographischen abgeschätzten Gehalten bestätigt die Größenordnung dieser Ergebnisse. Siehe dazu 12.3.5.2.

11.4 BESTIMMUNG DER MOLEKULARGEWICHTSVERTEILUNG BEI EINGEBRANNTEN SILIKONÖLEN

11.4.1 Zielsetzung und Literatur

Die Degradation molekularer Verteilungen von PDMS kann analytisch mit Größenausschlußchromatographie bewertet werden. Zum Beispiel wurde die Stabilität verdünnter Lösungen von Polysiloxan-Stationärphasen für die Gaschromatographie von Venema et al. [174] untersucht. Mit GPC ließ sich Form, Lage und Symmetrie der Molekulargewichtsverteilungen beurteilen.

In bezug auf die thermische Stabilität von Polysiloxanen ist die Arbeit von Thomas und Kendrick [175] interessant. Zahlreiche verschiedene Polydimethylsiloxane wurden mit

Thermogravimetrie, GC, IR und GPC untersucht, um die Depolymerisation unter verschiedenen Bedingungen zu bewerten.

Die Experimente wurden isotherm bei 420° C und 350° C in geschlossenen Systemen durchgeführt, um die gesamten Fraktionen vorher und nachher bewerten zu können. Es zeigte sich, daß es bei hochmolekularem PDMS (MW: 3×10^5 – 3×10^6 g/mol) zu einer starken Verbreiterung der Molekulargewichtsverteilung kam, das peak-MW verschob sich zu deutlich niedrigeren Werten. Bei niedermolekularen Polysiloxanen (MW: 30000 g/mol) resultierte eine Verteilungsverbreiterung bei gleichem M_{peak} . Offensichtlich wurden dabei nicht nur Bindungen gespalten, sondern auch neu gebildet. Die Effekte waren auch bei 350° C und 24 h Dauer bereits stark ausgeprägt.

Clarson und Semlyen [176] untersuchten das Verhalten von cyclischen und linearen PDMS bei hohen Temperaturen mit verschiedenen Methoden. Neben thermoanalytischen Verfahren wurde die GPC zur Analyse thermisch veränderter PDMS eingesetzt. Die in Quarzampullen unter Inertgasatmosphäre eingesiegelten Proben wurden bei Temperaturen von 350-400° C behandelt. Sowohl aus rein cyclischen wie auch rein linearen Fraktionen resultierte eine Mischung aus niedermolekularen Cyclen (v.a. D₃-D₈), aus einem großen Teil langkettiger, linearer PDMS und einem geringen Anteil von Makrocyclen.

Arbeiten über die Veränderung von PDMS bei hohen Temperaturen unter oxidativen Bedingungen im offenen System, wie sie bei der Einbrennsilikonisierung herrschen, liegen nicht vor.

11.4.2 Methodik und Meßbedingungen siehe 11.3.2

11.4.3 Untersuchungsmaterial

Für die Untersuchung wurden im Falle des eingebrannten Silikonöls aus Kartuschen 3 verschiedene Extrakte hergestellt, die bei der ersten, der zweiten und der Gesamtextraktion anfallen. Auf Grund sehr geringer verfügbarer Mengen von Silikonöl aus hydrophobierten Vials konnten keine einzelnen Extraktstufen gewonnen werden.

Nr.	Bezeichnung	Anzahl Proben	Ausgangsprodukt
K 1	Glaszylinder, 1x extrahiert	3	DC 360, 350 cSt.
K 2	Glaszylinder, 2x extrahiert	2	DC 360, 350 cSt.
K 123	Glaszylinder, Gesamtextrakt	2	DC 360, 350 cSt.
EV 1	Injektionsvial, Gesamtextrakt	3	Baysilone MPH-100 cSt.

Tab. 23 Probenübersicht von eingebrannten Silikonölen

Eingebranntes Silikonmaterial wurde durch Lösemittlextraktion aus verschiedenen Behältnissen aufgearbeitet.

K : Extrakt aus: Glaskartuschenzylinder, 100 ml, silikonisiert mit DC 365 medical grade Emulsion (Verdünnung 1:20; enthält 1.8% Silikonöl DC 360, 350 cSt.) eingebrannt bei 320° C für 28 min.

EV: Extrakt aus: Injektionsflasche aus Schott Fiolax®-Glas, 20 ml, silikonisiert mit Baysilone Ölemulsion-H (enthält 2.5 % Silikonöl Baysilone-MPH-100, 100 cSt.) eingebrannt bei 320° C für 15 min.

11.4.3.1 Probenaufarbeitung

- Verschließen des jeweiligen Behältnisses mit PTFE–Stopfen (lösemittelresistent)
- 3-malige Extraktion mit Toluol
- Abdampfen des Lösemittels der in einem Becherglas vereinigten Extrakte auf dem Wasserbad (bei 70° C)
- Überführen des Silikonextraktes mit 3 x 2ml Toluol mit Pasteurpipette in ein vorgereinigtes und vorgewogenes 4 ml HPLC-Vial und jeweils Verdampfen des Lösemittels bei 70° C
- Bestimmung der Einwaage durch Differenzwägung
- Aufnehmen des extrahierten Silikonöls in definierter Menge Toluol vor der Messung

Nr.	Bezeichnung	Anzahl / Probe	Extraktionszeit [s]	Extraktionsvolumen [ml]
K 1	Kartusche, 1x extrahiert	3	30	10
K 2	Kartusche, 2x extrahiert	20	wie bei 1, dann 30 s	10
K 123	Kartusche, Gesamtextrakt	3	3 x 30	3 x 10
EV 1	Injektionsvial, Gesamtextrakt	20	3 x 30	3 x 5

Tab. 24 Übersicht: Probenaufarbeitung bei eingebranntem Silikonöl

11.4.3.2 Durchführung und Kalibrierung siehe 11.3.2.3 und 11.3.2.4

11.4.4 Ergebnisse

Die Ergebnisse wurden im Hinblick auf verschiedene Fragestellungen ausgewertet:

- Bestimmung der Molekulargewichtsmittelwerte M_n , M_w und M_{peak}
- Beurteilung der Reproduzierbarkeit bei den eingebrannten Proben
- Vergleich zwischen eingebrannten Silikonölen und deren Ausgangsprodukten
 - Verteilungsform (Symmetrie) und Verteilungsbreite (Polydispersität)
 - Veränderung von Molekulargewichtsmittelwerten
 - An-/Abwesenheit niedermolekularer Substanzen
- Bewertung verschiedener Extraktionsstufen

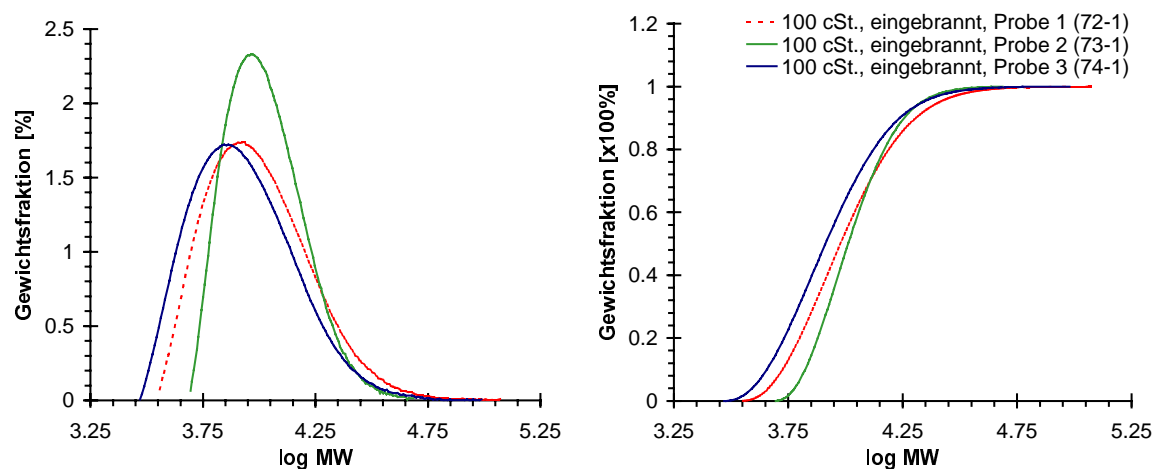
Von allen Proben wurden in Doppelbestimmungen Gelchromatogramme aufgezeichnet und Molekulargewichtsverteilungen berechnet.

Probe	Ausgangs- produkt	Viskosität [cSt]	M_{Peak} [g/mol]	M_W [g/mol]	M_n [g/mol]	Pd M_W / M_n
K1.1	DC-360	350	20136	22270	17830	1.25
K1.2	DC-360	350	20694	23300	18650	1.25
K1.3	DC-360	350	20778	22650	18150	1.25
K2.1	DC-360	350	13243	15650	11250	1.39
K2.2	DC-360	350	12234	14150	9630	1.47
K123.1	DC-360	350	18668	20750	16350	1.27
K123.2	DC-360	350	19421	21500	17150	1.25
EV1 (Probe1)	BY-MPH	100	7412	11200	8015	1.41
EV1 (Probe 2)	BY-MPH	100	8256	10950	8835	1.25
EV1 (Probe 3)	BY-MPH	100	7516	10025	7830	1.28

Tab. 25 Verteilungsdaten eingebrannter Silikonöle (Mittelwerte; n = 2)

11.4.4.1 Probenvergleich: eingebrannte 100 cSt. Silikonöle

Die eingebrannten Silikonöle aus verschiedenen Proben zeigen untereinander Variabilitäten.



Tab. 26 differentielle (links) und kumulative (rechts) Verteilung eingebrannter 100 cSt.-Silikonöle.

Aus den Verteilungskurven geht hervor, daß sich bei den eingebrannten 100 cSt.-Silikonölen, die aus demselben Probenkollektiv gewonnen wurden, deutliche Abweichungen ergeben, obwohl die Form der Kurven ähnlich ist.

In der differentiellen Verteilung sieht man einen steilen Ast auf der niedermolekularen Seite sowie einen Gauss-artigen auf der hochmolekularen. Daraus ergeben sich Hinweise auf die Reduktion der zur ursprünglichen Verteilung gehörenden kürzerkettigen Fraktion.

11.4.4.2 Proben- und Extraktstufenvergleich bei eingebrannten DC-360-Silikonölen

Es wurden mehrere verschiedene Extrakte aus einbrennsilikonisierten Glaszylindern gewonnen. Durch die Gegenüberstellung der einzelnen Extrakte sollte nachgewiesen werden, ob sich bei mehrmaliger Extraktion unterschiedliche Fraktionen gewinnen lassen, die sich in ihren molekularen Eigenschaften unterscheiden. Man könnte erwarten, daß bei stufenweiser Extraktion zunächst die kürzerkettigen Siloxane und nachfolgend die schwereren, längeren Ketten extrahiert werden, da die angenommene Löslichkeit mit steigendem Molekulargewicht abnimmt.

Die Isolierung einer zweiten Schüttelfraktion konnte in der Praxis umgesetzt werden. Da nach zweimaliger Extraktion nur noch geringe Spuren an löslichem PDMS auf der Glasoberfläche verbleiben, war die Gewinnung von zur Analyse geeigneten Mengen in einem dritten Extraktionsgang nicht durchführbar.

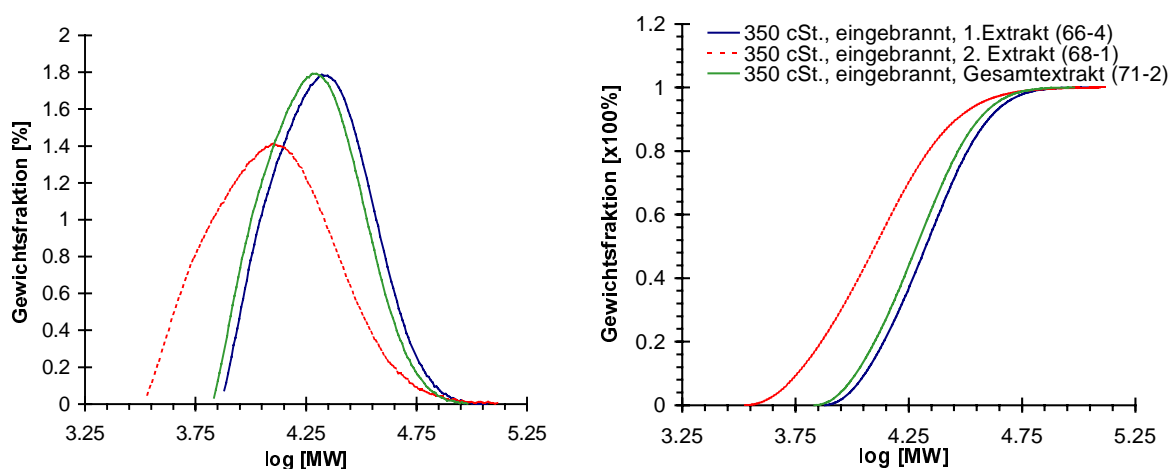


Abb. 65 MG-Verteilungskurven von Extrakten aus Glaszylindern (Basis: DC 360, 350cSt.)
links:differentiell; rechts: kumulativ

Die aus den verschiedenen Proben der Kartuschenextrakte resultierenden Verteilungen ließen sich sehr gut reproduzieren.

Abb. 65 stellt die charakteristischen Verläufe einander gegenüber. Überraschend ist die Tatsache, daß die Fraktion mit dem höchsten MG während des ersten Schüttelganges erfaßt wird (jeweils rechte Linie). Besonders auffallend ist der Plot (gepunktet) für die zweite Extraktstufe. Er zeigt, daß nicht nur die Molekulargewichtsmittelwerte deutlich niedriger als die erste und die Gesamtfraction sind, sondern die Fraktion auch breiter verteilt ist. Schlüssig ist damit auch, daß die Verteilung des Gesamtextraktes geringfügig zu niedrigeren Werten verschoben ist, da hier die leichtere Fraktion enthalten ist. Ihr Anteil ist gering und kann aus den Einwaagen auf ca. 1-5% geschätzt werden.

Eine mögliche Erklärung für diesen Befund wäre, daß sich auf der Glasoberfläche von einbrennsilikonisierten Behältnissen sozusagen ein Gradient verschieden langer Siloxanketten ausbildet. Von der Oberfläche zur Glasgrenzfläche hin gesehen würde nach dieser Vorstellung die mittlere Kettenlänge stetig abnehmen.

Ob dieser Gradient bereits direkt nach dem Einbrennen besteht oder erst während der Lagerung entsteht, kann nicht eindeutig beantwortet werden. (Die verwendeten Glaszylinder waren bereits einige Monate gelagert worden.)

Jedoch ist die Reorganisation einer beim Einbrennen entstandenen zufälligen Verteilung der Ketten während der Lagerung unwahrscheinlich, da das eingebrannte Silikonöl bei Raumtemperatur keinen meßbaren Dampfdruck mehr hat und eine sonstige Triebkraft für die Gradientenbildung nicht auszumachen ist.

Eine alternative Interpretation für das Phänomen ist die Hypothese, daß während der Temperaturbehandlung der silikonisierten Gläser kürzerkettige Siloxane zunächst von der Oberfläche des Silikonfilmes abdampfen. Die zurückbleibenden schwereren Fraktionen bilden im weiteren Fortgang eine Art Diffusionsbarriere für die zuerst an der Glasgrenzfläche ebenso vorhandenen leichteren Moleküle. Auf diese Weise ist eine Anreicherung leichter Anteile in der Umgebung der Glasgrenzfläche denkbar, die sich im Verlauf der Lagerung nicht mehr verändert, da die Diffusion durch die hohe Viskosität behindert wird. Bei mehrmaliger Extraktion werden diese Anteile dann später erfaßt.

Die gesamte Silikonschicht nach dem Einbrennen könnte daher auch als dreischichtig bezeichnet werden. Neben dem an der Glasgrenzfläche gebundenen Silikonöl existieren im löslichen Anteil eine kleine leichtere und eine große schwerere Fraktion.

11.4.4.3 Vergleich von Silikonölen vor und nach Einbrennsilikonisierung

Die Gegenüberstellung der gleichen Produkte vor und nach dem Tempern im Heißlufttunnel läßt Unterschiede erkennen, die mit fallender Viskosität immer ausgeprägter werden. In Abb. 66 sind zwei Proben eines eingebrannten Silikonöls (steilere Kurven, ehemals Baysilone MPH-100 bzw. M-100) neben ihren Ausgangsprodukten (flachere Linien) dargestellt.

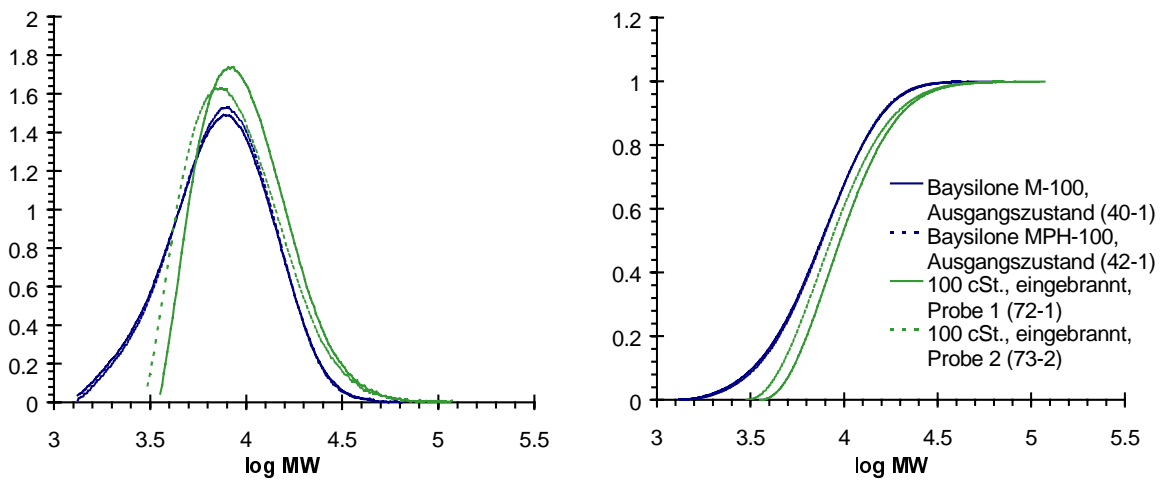


Abb. 66 MG-Verteilungen 100 cSt.-Silikonöl vor und nach Einbrennen
links: differentiell; rechts: kumulativ;

Trotz der geringeren Reproduzierbarkeit bei den Proben der erhitzten Silikonöle läßt sich eine eindeutige Aussage aus den Verteilungen ableiten. Während die Lage des peak-Molekulargewichtes unverändert bleibt, sind in den Kurven der eingebrannten Produkte deutliche Defizite im niedermolekularen Bereich auszumachen. Das höhermolekulare Ende der Verteilung ist gegenüber dem Ausgangsprodukt stärker betont.

Insgesamt zeigt der Verlauf damit, daß durch das Einbrennen ein erheblicher Anteil verdampfbarer Siloxane aus dem Öl entfernt wurde. Das zahlenmittlere Molekulargewicht wird durch diesen Vorgang beträchtlich um ca. 1500 g/mol erhöht.

Dieser Vorgang bewirkt auch eine Vergrößerung der relativen Anteile längerkettiger Fraktionen, was sich auf den Anstieg des Gewichtsmittels von ca. 2500 g/mol auswirkt.

Die Steigung der kumulativen Kurven hat sich kaum verändert. Sie erscheinen parallelverschoben gegenüber den Startwerten. Die Polydispersität hat sich also nicht erhöht.

Beim Vergleich der 350 cSt.-Öle werden ähnliche Feststellungen gemacht:

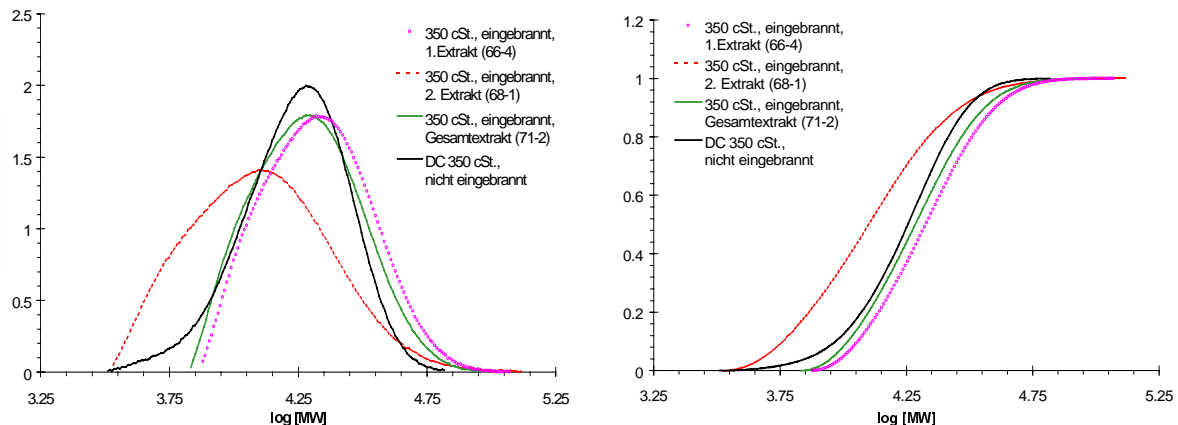


Abb. 67 Molekulargewichtsverteilungen von DC-360, 350 cSt. vor und nach Einbrennen
links: differentiell; rechts: kumulativ

Der kleine Anteil der kurzkettigsten Fraktionen zwischen logMW 3.5 und 3.75 ist in der Kurve des eingebrannten Öles nicht mehr zu erkennen. Das peak-Molekulargewicht ist unverändert gegenüber der Lage im Ausgangsprodukt.

Der Vergleich mit der zweiten Extraktstufe zeigt, daß diese einen großen Anteil der, bezogen auf den Gesamtextrakt kaum noch nachweisbaren, leichteren Fraktionen enthält. Die obige Theorie (11.4.4.2) wird dadurch unterstützt.

Bei der Gegenüberstellung ist zu bedenken, daß die zweite Extraktstufe aus ca. der zehnfachen Menge an Glaszylindern hergestellt wurde und die Intensität der Verteilung daher nicht quantitativ vergleichbar ist und nur zu Gegenüberstellungszwecken dient.

Nach der in Abb. 67 gezeigten vergleichenden Betrachtung müßten auch die Anteile der höheren Fraktionen zugenommen haben. Dies ließ sich beim Vergleich mit der Verteilung einer anderen 350 cSt.-Ausgangskurve nicht reproduzieren, ist aber bei der angenommenen Verdampfung kurzkettiger Anteile als wahrscheinlich anzusehen.

Gegenüber den Werten der Ausgangsprodukte von $M_w = 19500$, $M_n = 12500$ und $M_{peak} = 18000$ haben sich die Molekulargewichtsmittel der eingebrannten Produkte auf etwa 21000, 16500 und 18500 erhöht.

Die Steigung der kumulativen Verteilungen hat sich nicht wesentlich verändert. Eine Ausnahme bildet hier nur die ungewöhnliche zweite Extraktstufe, die etwas flacher ist.

11.4.4.4 Gewichtsanteile niedermolekularer Fraktionen

Analysiert man die den Kurven zugrundeliegenden %-Anteile einzelner Fraktionen analog zu den Untersuchungen reiner Silikonöle, ergibt sich folgendes Bild:

Probe	Ausgangs- produkt	Fraktion in [%]			
		0 - 3700	3700 – 7400	7400 – 74000	74000 – max
K1.1	DC-350	0.00	0.20	99.50	0.10
K1.2	DC-350	0.00	0.08	99.53	0.40
K1.3	DC-350	0.00	0.12	99.64	0.30
MW (K 1.1-1.3)	DC-350	0.00	0.13	99.55	0.27
K2.1	DC-350	0.15	16.45	83.05	0.40
K2.2	DC-350	1.60	23.00	75.20	0.20
MW (K 2.1-2)	DC-350	0.88	19.73	79.13	0.30
K123.1	DC-350	0.00	1.90	97.85	0.15
K123.2	DC-350	0.00	0.40	99.40	0.20
MW (K 123.1-2)	DC-350	0.00	1.15	98.63	0.18
DC-350, #1	-	1.65	11.55	86.25	0.55
DC-350, #2	-	2.35	10.80	86.45	0.40
EV 1	BY-MPH-100	3.40	33.65	62.80	0.15
EV 2	BY-MPH-100	1.20	28.55	70.20	0.05
EV 3	BY-MPH-100	1.60	38.50	59.80	0.10
MW (EV 1-3)	BY-MPH-100	2.07	33.57	64.27	0.10
BY-MPH-100, #1	-	14.30	34.30	51.40	0.00
BY-MPH-100, #2	-	13.80	35.10	51.10	0.00

Tab. 27 eingebrannte Silikonöle: Prozentuale Anteile von Siloxanfraktionen an der Gesamtprobe

Die Werte in Tab. 27 sind Mittelwerte aus den jeweiligen Doppelbestimmungen der SEC-Analyse. Zusätzlich sind zum direkten Vergleich die Werte von zwei Chargen der jeweiligen Ausgangsprodukte aufgeführt (grau unterlegt).

Insbesondere bei den 100 cSt.-Ölen sieht man, wie stark die zuvor enthaltene leichte Fraktion von bis zu 50 Kettengliedern reduziert wurde. Fraktion 2 mit 50 bis 100 Kettengliedern ist eher unverändert, wohingegen Fraktion drei in ihrem Anteil nach dem Einbrennen erhöht ist. Die Werte belegen, daß sich die Veränderungen vor allem im niedermolekularen Bereich abspielen.

Anders sind die Veränderungen bei den 350 cSt.-Ölen. Die erste Fraktion ist hier nach dem Einbrennen nicht mehr nachweisbar. Interessant ist, daß hier im Gegensatz zu den Baysilone-Produkten auch die Fraktion 2 sehr stark reduziert wurde. Da diese Fraktion keine unzersetzt verdampfbaren Siloxane enthält (insbesondere bei den angewendeten Temperaturen), muß die Reduktion bei Dow Corning auf andere Prozesse zurückgeführt werden. Es ist sehr wahrscheinlich, daß diese Reduktion durch Zersetzungs Vorgänge längerer

Siloxanketten (und Verdampfen der entstehenden Spaltprodukte) oder durch Verflüchtigung ohne Verdampfung (Mitschleppen bei der Wasserverdampfung) verursacht wird. Gegen die letztere Theorie spricht, daß dieser Effekt beim Baysilone-Öl nicht auftritt, obwohl er dort genauso zu erwarten wäre.

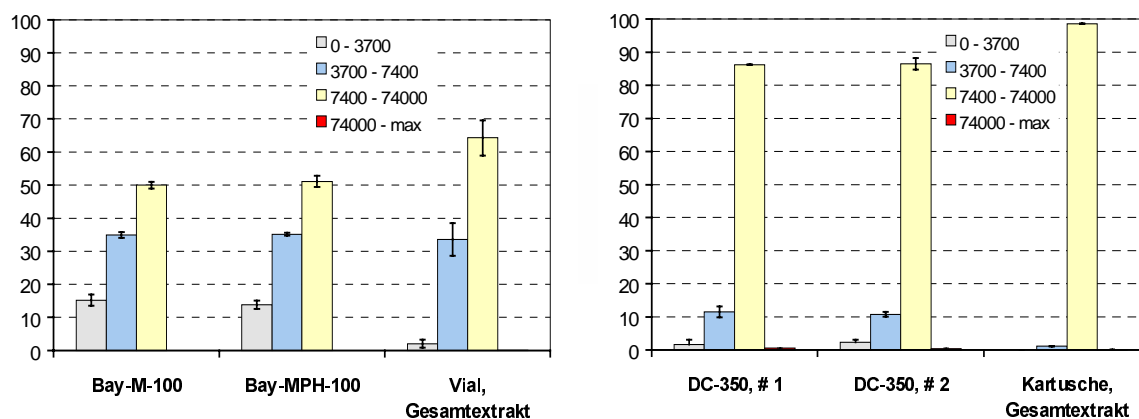


Abb. 68 Vergleich der Anteile verschiedener Siloxanfraktionen vor und nach dem Einbrennen
links: Baysilone-MPH-/ M-100 vs. Injektionsvialextrakt;
rechts: Dow Corning 360, 350 cSt. (2 Chargen) vs. Kartuschenextrakt;

Ein Vergleich mit den bei thermogravimetrischen Analysen erhaltenen Werten ist angebracht, denn dort wurde festgestellt, daß die Massenverluste bei Dow Corning beim Erhitzen in Emulsion besonders stark zu niedrigeren Temperaturen verschoben werden (siehe: 14.3.9.1). Bei einer Einbrennsimulation wurden Massenverluste festgestellt, die im Bereich der hier analysierten 10% liegen (siehe 14.3.11.1). Das Ansteigen der Fraktion 3 bei beiden Produkten ist folgerichtig der Ausgleich der fehlenden Fraktion 1 bzw. 2.

Auch der Vergleich mit gaschromatographischen Analysen (12.3.4; diese betreffen nur die Fraktion 1) zeigt eine völlige Übereinstimmung mit den hier gewonnenen Daten. Man sieht dort im Falle von Baysilone-MPH-100 die noch verbleibenden Reste in der Fraktion 1 als schwache peaks von homologen Siloxanen einer Kettenlänge ab ca. 35 Gliedern aufwärts. Das Gaschromatogramm des eingebrannten Dow Corning Silikonöls zeigt überhaupt keine Siloxanpeaks mehr und bestätigt damit das Verschwinden der Fraktion 1.

Die erste Extraktstufe (in Abb. 68 nicht gezeigt) verhält sich prinzipiell wie der Gesamtextrakt. Die zweite Extraktstufe enthält zwar im Durchschnitt 20% der Moleküle aus der fehlenden Fraktion 1 und 2, welche jedoch im Gesamtpolymer nur einen sehr kleinen Anteil ausmachen.

Wie an Hand der vorstehenden Daten gezeigt wird, können durch die GPC nicht nur Molekulargewichtsmittelwerte bestimmt, sondern auch Anteile diskreter Fraktionen eines Polymers berechnet werden. Am Beispiel von Dow Corning, 350 cSt. konnte sogar bewiesen werden, daß die Massenverluste nicht nur durch Verdampfung, sondern auch durch Zersetzungs Vorgänge erfolgt sein müssen.

11.5 ZUSAMMENFASSUNG

In der vorstehenden Studie wurden Polydimethylsiloxane medizinischer Qualität mit Größenausschlußchromatographie untersucht. Dabei kam die gesamte erhältliche Viskositätspalette von zwei verschiedenen Herstellern zum Einsatz. Ziel war der Vergleich

der Produkte im Hinblick auf Chargenkonformität und Herstellerspezifität. Weiterhin sollte der Bezug zur Viskosität und zum Gehalt an niedermolekularen Substanzen hergestellt werden.

Es kann festgestellt werden, daß die Angabe der Viskosität nur eine begrenzte Aussage über die Eigenschaften der Silikonöle liefert. Produkte derselben Viskositätsstufen verhalten sich einerseits zwischen Herstellern, andererseits auch zwischen Chargen unterschiedlich. Es wird daraus der Schluß gezogen, daß nicht ein erzeuerspezifisches Produkt synthetisiert wird, sondern die molekularen Eigenschaften einzig vom konkreten Herstellungsablauf abhängen. Offensichtlich lassen sich nicht allein durch Steuerung von Synthesebedingungen exakt die gewünschten Viskositätsgrade einstellen.

In den Produktlinien fallen beidermaßen einzelne Produkte auf, die vermutlich durch Verschnitt in ihrer Viskosität auf einen Zielwert eingestellt worden sind. Man kann daher nicht davon ausgehen, daß man mit jeder Charge ein identisches Produkt erhält.

Auch der Gehalt an Fraktionen mit geringem Molekulargewicht läßt sich über die Verteilungskurven abschätzen. Bei Fraktionen von kleiner 2% ist der Fehler jedoch recht groß und die Bewertung nicht aussagefähig. Schwankungen von $\pm 2\%$ innerhalb der Fraktionen bei der Doppelbestimmung waren außerdem häufig zu sehen. Der Vergleich von 1000 cSt.-Ölen zeigt besonders imponierend, daß hinter ein und derselben Viskosität eine sehr unterschiedlich breite Molekulargewichtsverteilung stehen kann.

Mit der hier vorgestellten Methode können Polydimethylsiloxane mit geringem Probenaufarbeitungsaufwand umfassend charakterisiert werden. Man erhält die drei Verteilungsparameter M_n , M_w und M_{peak} sowie die graphischen Verteilungsfunktionen in kumulativer und differentieller Form.

Verschiedene Proben von eingebrannten Silikonölen wurden angefertigt und mit der zuvor entwickelten GPC-Methode unter identischen Bedingungen analysiert.

Die Bestimmung und Gegenüberstellung der verschiedenen Molekulargewichtsmittel zeigt eine signifikante Veränderung im Vergleich mit den jeweiligen Ausgangsprodukten. Insgesamt haben sich die zahlen- und gewichtsmittleren Molekulargewichte erhöht, während das peak-MW fast unverändert bleibt. Die Polydispersität wurde durch das Einbrennen wenig beeinflusst, es besteht eine leichte Tendenz zur Verringerung des PD-Indexes.

Die aus Injektionsvials extrahierten Proben zeigten eine geringere Reproduzierbarkeit untereinander. Bei den ehemals 350 cSt. Silikonölen aus Glaskartuschenzylindern konnten die Werte sehr gut reproduziert werden.

Beim direkten Vergleich der MGW von eingebrannten Silikonölen mit ihrem Ausgangsprodukt zeigen sich interessante Effekte. Auf der niedermolekularen Seite der Kurven sind Defizite von zuvor vorhandenen kürzerkettigen Fraktionen zu bemerken. Der Blick auf die relativen Anteile einzelner Siloxanfraktionen analog zu den Betrachtungen bei Reinsilikonölen bestätigt die Abwesenheit bzw. starke Reduktion der Fraktion 1 mit 0-50 Siloxan-kettengliedern. Interessanterweise wird beim höherviskosen Produkt der Fa. Dow Corning nicht nur die Fraktion 1 reduziert, sondern auch Fraktion 2, welche Moleküle von über 50

Siloxaneinheiten enthält. Diese können auf Grund ihrer hohen Siedepunkte nicht verdampft sein. Deswegen werden Zersetzungsprozesse als Ursache angenommen.

Dadurch erhöht sich, relativ gesehen, der Anteil an längerkettigen Fraktionen, was sich in der Verteilungskurve widerspiegelt. In Zahlen gibt dies die prozentual erhöhte Fraktion 3 (100-1000 Siloxaneinheiten) wieder.

Ob es zu einer Reorganisation von Ketten im Sinne von Bruch und Neuknüpfung von Bindungen kommt, läßt sich nicht feststellen. Zwar hat es beim Vergleich mit den Molekulargewichtsverteilungen der Ausgangsprodukte den Anschein, jedoch ist das ursprünglich in einer Emulsion enthaltene Silikonöl nicht identisch mit den als Vergleich dienenden Rohmaterialien.

Die Gegenüberstellung von verschiedenen Extraktstufen aus einbrennsilikonisierten Glaszylindern liefert ein überraschendes Ergebnis.

Die im ersten Extraktionsgang isolierte Fraktion hat höhere mittlere Molekulargewichte als der Gesamtextrakt. Die Form und Symmetrie der Kurven ist gleich der des Gesamtextraktes, aber zu höheren Werten parallel verschoben.

Die im zweiten Extraktionsgang gewonnene Fraktion ist bezogen auf das Gesamtgewicht sehr klein, zeigt aber reproduzierbar ein wesentlich geringeres Molekulargewicht als die erste Stufe und der Gesamtextrakt.

Für diese Erscheinung wurde ein während der Einbrennsilikonisierung aufgebauter Kettenlängengradient durch verringerte Diffusionsgeschwindigkeiten in der viskosen Matrix auf der Glasoberfläche verantwortlich gemacht.

12 NIEDERMOLEKULARE SILOXANVERBINDUNGEN IN SILIKONÖLEN - GASCHROMATOGRAPHISCHE STUDIE ZU KOMMERZIELLEN PRODUKTEN UND DEREN VERÄNDERUNG DURCH EINBRENNASILIKONISIERUNG

12.1 PROBLEMSTELLUNG

Die Vorgaben der Arzneibücher bezüglich der Viskosität haben einerseits den Sinn, cyclische Verbindungen auszuschließen, welche reaktionsfreudiger sind und daher in physiologischer Hinsicht als bedenklicher gelten. Andererseits sollen durch die Begrenzung der Viskosität niedermolekulare Anteile aus den Produkten ferngehalten werden, da auch diese in physiologischer Hinsicht kritischer anzusehen sind.

Es ist daher notwendig, Art und Menge vorhandener Siloxane kürzerer Kettenlängen bestimmen zu können. Auch bei der Zugabe von Endblockern bei der PDMS-Synthese kann die Entstehung von cyclischen Species nicht gänzlich verhindert werden. Lineare und cyclische Siloxane unterliegen außerdem komplizierten Gleichgewichten, so daß eine Veränderung der einzelnen Populationen auch im fertigen Produkt grundsätzlich möglich ist. Es sollte daher eine GC-Methodik entwickelt werden, die es erlaubt, eine weitestgehende Auftrennung der enthaltenen kürzerkettigen Siloxane durchzuführen und deren Identität zu bestimmen.

Neben der grundsätzlichen Bewertung des Gehaltes an verdampfenden Siloxanen auch in bezug auf die Viskosität soll durch die Methodik auch ein Rückschluß auf Bedingungen bei der Einbrennsilikonisierung erhalten werden. Durch Untersuchung eingebrannter Silikonöle soll die Reduktion flüchtiger Siloxane in den Produkten sichtbar gemacht werden.

12.1.1 Literatur und methodische Vorgaben

Zur chromatographischen Charakterisierung von PDMS kann die Größenausschlußchromatographie herangezogen werden. Zwar lassen sich Polymereigenschaften wie mittlere Molekulargewichte bestimmen, aber eine Trennung in einzelne Oligomere ist damit nicht möglich. Dies gelingt auf chromatographischem Wege mit Hochdruckflüssigchromatographie HPLC, Superkritischer Fluidchromatographie (SFC) oder Gaschromatographie (GC). HPLC-Methoden finden sich zum Beispiel bei Biggs et al. [177] oder Cassidy et al. [169].

Auch mit SFC wurden Polysiloxane mehrfach untersucht, z.B. von Desbène et al. [178] (Polymethyl- und dimethylsiloxane), Leyendecker et al. [179] (Polydimethylsiloxan), Just et al. [180] (cyclische und lineare PDMS mit bis zu 70 Siloxaneinheiten) und Hagenhoff et al. [122] (PDMS im Massenbereich von 1000-10000 Dalton im Vergleich mit TOF-SIMS Daten).

Große Übersichten über die GC-Analyse von Organosiliciumverbindungen sind bei Lee-Smith erschienen [181,182]. Ein weiteres Review publizierten Shatz et al. [183] (248 Referenzen).

Frühe GC-Analysen von Polydimethylsiloxanen fanden bereits in den 60er Jahren statt. Wurst [184] veröffentlichte z.B. eine Methode zur Bestimmung linearer und cyclischer Siloxane mit bis zu 6 Siloxaneinheiten.

Von Carmichael und Heffel [185,186] wurden kürzerkettige cyclische Siloxane bis zu 15 Siloxaneinheiten detektiert. In folgenden Untersuchungen von Brown und Slusarczuk [187] gelang die Trennung von Methylsiloxanen mit bis zu 25 Wiederholungseinheiten.

1966 schafften Carmichael et al. [188] die Auftrennung und Detektion individueller cyclischer Siloxane mit bis zu 40 Wiederholungseinheiten.

Um die Trennung von Dimethylsiloxanen bei noch größeren Molekülen zu erreichen, werden prinzipiell noch höhere Temperaturen und hochtemperaturstabile Stationärphasen benötigt. Es existieren bereits Phasen, die bei temperaturprogrammierter Arbeitsweise bis zu annähernd 450° C stabil sind (Lipsky und Duffy [189]).

Wachholz et al. [190] untersuchten Reaktionsmischungen aus Dichlordimethyl- und Trichlormethylsilanen zur Synthese von PDMS. Neben cyclischen PDMS fanden sie noch weitere strukturell anders aufgebaute Siloxane in kleinen Mengen und charakterisierten diese über eine Cryo-FTIR-Einheit. Mit derselben Technik klärten Wachholz et al. [191] auch die Struktur von Pyrolyseprodukten eines Methylphenylsiloxanharzes auf.

Verschiedene Extrakte aus Teilen von Brustimplantaten wurden von Bonnano und Griffiths [192] mit einer Hochtemperatur-GC Anordnung (-375° C) analysiert. Eine umfassende Charakterisierung vier verschiedener Gruppen von Homologen wurde erreicht.

Zum direkten Nachweis von Spuren niedermolekularer Polydimethylsiloxane in biologischen Geweben wurde von Kala et al. [193] ein GC-Methode entwickelt und validiert.

In weiteren Studien wurde diese Methode dann von Lykissa, Kala et al. [194] zur Quantifizierung der Abgabe von niedermolekularen Siloxanen aus Brustimplantaten in verschiedene umgebende Medien eingesetzt.

1990 erschien eine umfangreiche gaschromatographische Studie von Nakamura et al. [195] über eine Reihe von medizinisch am Auge verwendeten Silikonölen. Hauptziel war die Bewertung der Öle hinsichtlich ihres Gehaltes an niedermolekularen Siloxanen (low molecular weight siloxanes = LMWS) und Spuren von Katalysatoren. Die Identifikation einzelner Siloxane erfolgte über spiking mit kommerziell erhältlichen Standards. Sie entwickelten eine Methode zur Fraktionierung der Silikonöle, indem diese mit Lösemitteln (Aceton) behandelt wurden, die hauptsächlich LMWS lösen können. Alle so behandelten Produkte enthielten keine GC-detektierbaren LMWS mehr. Der Acetonextrakt wurde dann zur GC-Analyse eingesetzt. Der extrahierbare Anteil bewegte sich zwischen 12 und 30%, wobei nur ein Teil davon mit GC detektierbar ist.

Eine andere Methode zur Abtrennung dieser Anteile ist das Erhitzen bei 200° C für 24 h, wobei hier nur eine teilweise Entfernung stattfindet. Der Erfolg der Behandlung hängt von der Größe der Oberfläche des Silikonöls in dem zum Tempern verwendeten Gefäß ab.

Analysiert wurden auch einige Silikonöle aus der Dow Corning 360 medical fluid Produktreihe (1000 und 12500 cSt. verschiedener Herkunft und Chargen). Die Analyse ergab, daß nahezu alle Produkte deutlich meßbare Gehalte an LMWS enthielten,

überraschenderweise sogar teilweise mehr in den höherviskosen Qualitäten. Weiterhin wurde in Einzelfällen festgestellt, daß Silikonöle vermutlich durch Abmischung aus verschiedenen Viskositätsstufen gefertigt worden waren (vergleiche dazu Kapitel 11.3.4).

12.2 MATERIAL UND METHODEN

12.2.1 Untersuchungsgut

12.2.1.1 Silikonöle und Standards

Untersucht wurden jeweils zwei Chargen von handelsüblichen Silikonölen, die für medizinisch-pharmazeutische Zwecke angeboten werden.

Nr.	Produkt – Typ	Hersteller	Viskosität [cSt.]
1-5	DC 360 medical fluid	Dow Corning	20-12500
6	Baysilone M	Bayer-AG	100
7-14	Baysilone MPH	Bayer-AG	50-12500
15	Octamethylcyclotetrasiloxan	Fluka	<2
16	Decamethylcyclopentasiloxan	Fluka	<2
17	Octamethyltrisiloxan	Fluka	<2
18	Decamethyltetrasiloxan	Fluka	<2
19	Dodecamethylpentasiloxan	ABCR-Gelest	<2

Tab. 28 Probenübersicht: Polydimethylsiloxane für die GC-Analyse

12.2.1.2 Eingebrennte Silikonöle

Die Proben eingebrenzter Silikonöle wurden analog den GPC- Analysen (11.4.3) aus Glaskartuschenzylindern und Injektionsvials gewonnen.

Probe	Bezeichnung	Anzahl Proben	Ausgangsprodukt
K 123	Glaszylinder, Gesamtextrakt	2	DC, 350 cSt.
KNS (Kontrolle)	Glaszylinder unsilikonisiert	2	xxx
EVSI	Injektionsvial, Gesamtextrakt	3	Baysilone MPH-100 cSt.
EVNS (Kontrolle)	Injektionsvial unsilikonisiert	1	xxx

Tab. 29 Probenübersicht von eingebrenzten Silikonölen

Für eine Probe wurden die Extrakte aus je 10 oder 20 Vials bzw. je 1 Kartusche verwendet.

12.2.2 Probenvorbereitung

12.2.2.1 eingebrannte Silikonöle siehe 11.4.3.1

TYP	Beschreibung	Anzahl / Probe	Extraktionszeit [s]	Extraktionsvolumen [ml]
JKSI	Extrakt aus 100 ml Glaszylinder, silikonisiert	1	3 x 30	3 x 10
JKNS	Extrakt aus 100 ml Glaszylinder, unsilikonisiert (Kontrolle)	1	3 x 30	3 x 10
EVSI	Extrakt aus Injektionsvial, silikonisiert	10 / 20	3 x 30	3 x 5
EVNS	Extrakt aus Injektionsvial, unsilikonisiert, (Kontrolle)	10 / 20	3 x 30	3 x 5

Tab. 30 Übersicht: Probenaufarbeitung bei eingebranntem Silikonöl

12.2.2.2 reine Silikonöle und Standards

Von den reinen Silikonölen wurden je 20 mg auf Aluminiumschiffchen in einen 20 ml Meßkolben eingewogen und mit Toluol p.A. bis zur Marke aufgefüllt (Konz.: 1 mg/ml). Diese Lösungen wurden direkt zur Analyse verwendet.

Von den Standards wurden Stammlösungen der Konzentration 1 mg/ml in 100.0 ml Meßkolben hergestellt. Aus dieser Stammlösung wurden durch Verdünnen im Verhältnis 1:10 bzw. 1:100 gebrauchsfertige Lösungen hergestellt.

Die Alkanstandards lagen überwiegend in Lösung vor (10% oder 1% in Ethylbenzen). Von diesen Lösungen wurden mit Mikroliterspritzen Aliquote von 5 oder 10 µl abgenommen und in Meßkolben zu 10.0 bzw. 100.0 ml mit Toluol verdünnt (Konzentration: 0.01 bzw. 0.005 mg/ml).

Zur Bestimmung von Retentionsindices wurden diese Lösungen mit den entsprechenden Silikonölen gemischt (1:4 oder 1:5).

12.2.3 Reagenzien

1. Toluol p.A., Merck
2. Standards zur Bestimmung von Retentionsindices (= n-Alkane von C₆-C₄₀), Fa. Poly Science ("Kit 211 CX" und "Kit 261 C")

12.2.4 Methodik

Für die Methode wurde ein Hochtemperatur-Gaschromatographie-System eingesetzt. Die Identifikation von einzelnen Substanztypen bzw. Einzelsubstanzen erfolgte über ein gekoppeltes Massenspektrometer bzw. durch Bestimmung von Kovats' Retentionsindices bei FID-Detektion.

- Gaschromatograph: Hewlett Packard HP 5890, Serie II
- Autosampler: Hewlett Packard HP 7673
- Injektor A: Kaltaufgabesystem Gerstel KAS-3
- Injektor B: HP split/splitless Injektor
- Detektor: FID
- Massenspektrometer: Finnigan MAT TSQ-700
- Auswertungs-Software: HP Chemstation, Version A 03.03 (GC-FID)
ICIS Version 7.0 (GC-MS)

Für die GC-MS Analysen wurde ein Gaschromatograph des gleichen Bautyps eingesetzt.

Da bekannt war, daß die Trennung der Siloxane im GC wegen der teilweise hohen Molekulargewichte bei typischen mittelviskosen Silikonölen nicht vollständig ist, wurden hohe Ofentemperaturen eingesetzt. Dadurch sollte eine Detektion möglichst langkettiger Siloxane erlaubt werden. Die Analysen wurden durch eine maximal erzielbare Injektor-Temperatur von 400° C nach oben begrenzt.

Eine Kaltaufgabe wurde ausgewählt, da sie die Abtrennung von flüchtigen Siloxanen gegenüber den nicht verdampfbaren Anteilen ermöglicht. Während des KAS-Temperaturprogramms werden alle flüchtigen Siloxane auf die bei 80° C gehaltene Säule überführt. Das nachfolgende Ofentemperaturprogramm des GC trennt diese Fraktion dann in die Einzelsubstanzen auf. Das Zurückbleiben der schweren Fraktion im Glasverdampferrohr des Injektors (Glas-Liner) muß beachtet werden. Ein regelmäßiges Austauschen des Liners ist erforderlich und sollte nach ca. 50 Injektionen erfolgen (Artefakte durch Pyrolyse nicht flüchtiger Siloxane sind möglich: siehe dazu 12.3.5.1).

12.2.4.1 Meßbedingungen

12.2.4.1.1 GC-FID

Temperaturprogramm:	80- max. 400°-C (spezielle Angaben bei den Versuchen)
Säule:	J&W Db-1HT und -5HT: Länge: 15 m (20 m) x 0.1 µm Filmdicke und 0.25 mm Innendurchmesser (ID)
Retention-gap:	Chrompack fused silica 2.5 m x 0.53 mm ID, methyldeaktiviert
Injektionsvolumen:	1-2 µl
Injektortemperatur:	Programm: 60–400° C mit 12°/s; Halten bei 400° C für 3 min
Aufgabe:	splitlos, Splitloszeit 45 s
Detektortemperatur:	420° C (max.)
Ofen-Programm:	4.5 min bei 80° C isotherm, dann mit 20° C/min bis 400° 9.5 min isotherm bei 400° C
Trärgas:	Helium
Flußrate:	1.5 ml/min (constant flow)

12.2.4.1.2 GC-MS

Ionisierung :	chemische Ionisierung (= CI oder DCI, Ionisierungsgas: NH_3) Elektronenstoßionisierung (= EI, Ionisierungsspannung: 70 eV)
Injektionsvolumen:	1 μl
Säule/Retention-gap:	siehe oben
Injektortemperatur:	350° C (Typ: split/splitlos)
Transferlinientemperatur:	300° C (maximal)
Temperatur Ionenquelle:	300° C
Aufgabe:	splitlos, Splitloszeit: 1.5 min
Trägergas und Flußrate:	siehe oben
Ofen-Programm:	2 min bei 80° C isotherm, dann mit 20° C/min bis 350° C 9.5 min isotherm bei 350° C

12.3 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

12.3.1 FID-Chromatogramme

Nach Entwicklung der GC Parameter wurden verschiedene Silikonöle untersucht. Das Hauptaugenmerk lag dabei zunächst auf denjenigen Produkten, deren Einsatz bei der Einbrennsilikonisierung bekannt war.

Bei allen untersuchten Silikonölen bis zu einer Viskosität von 500 cSt. zeigte sich ein typisches Chromatogramm. Darin zeigen sich zahlreiche peaks, bei denen eine Gruppierung in zwei Serien zu beobachten ist.

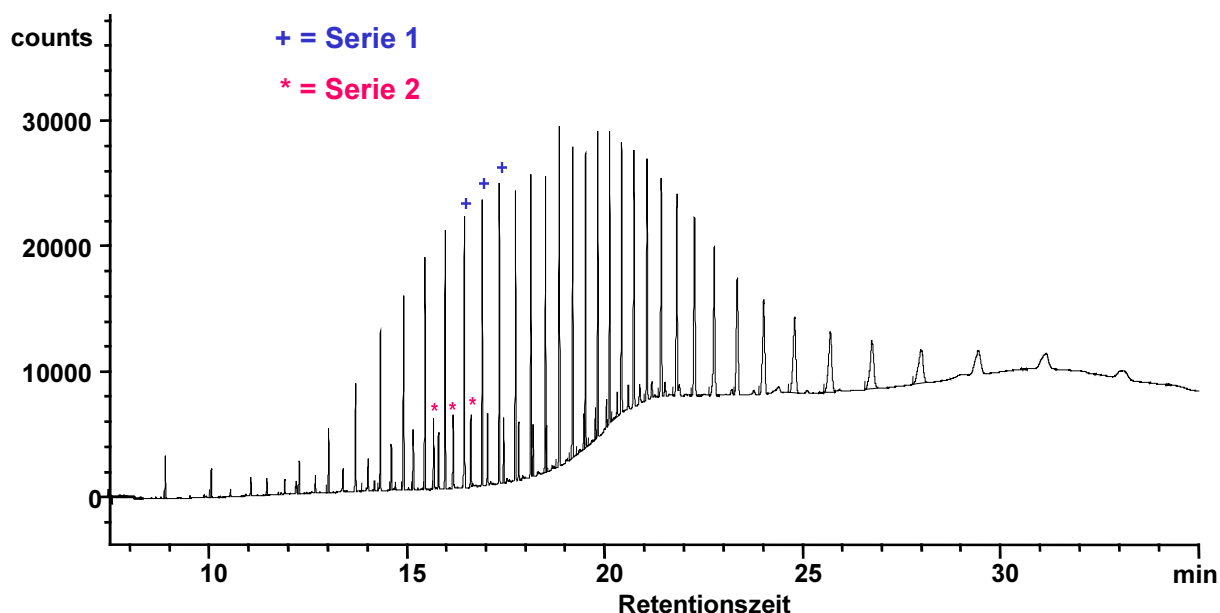


Abb. 69 Gaschromatogramm eines Bayer Silikonöls (Baysilone-MPH-100)

Beide Serien bilden offensichtlich eine homologe Reihe von Siloxanen. Bei der intensiven Peakreihe handelt es sich um lineare, bei der schwachen Serie um cyclische Siloxane, die als Nebenprodukte aus der Synthese zurückbleiben können (Zuordnung über GC-MS: 12.3.2). Ein ähnliches Chromatogramm wurde von Nakamura et al. [195] vorgestellt,

allerdings war von diesen Autoren ein nicht-medizinisches Silikonöl (dortige Bezeichnung: "commercial grade") analysiert worden. Die intensiveren peaks wurden dort als cyclische Siloxane identifiziert. Die Verhältnisse bei den gleichzeitig untersuchten medical grade Silikonölen blieben unerwähnt.

Die relative Intensität der beiden Reihen zueinander war, abhängig von der Viskosität, unterschiedlich.

12.3.2 Identifikation verschiedener Siloxan-Typen

Zur strukturellen Unterscheidung der beiden Peakreihen und zur Identifikation einzelner Peaks wurde die GC-MS eingesetzt. Die Zuordnung ihrer Molekulargewichte ist relevant, um zu beurteilen, welche Kettenlängen tatsächlich im Produkt enthalten sind und welche beim Einbrennen verlorengehen.

In der Literatur finden sich Untersuchungen zum massenspektroskopischen Verhalten der Polydimethylsiloxane. Die Differenzierung der PDMS-Oligomere bei Anwendung der Elektronenstoß-Ionisierung (EI) ist im Bereich von bis zu 10 Wiederholungseinheiten möglich.

Frühe Arbeiten von Dihbeler et al. [196] untersuchten das spezifische Fragmentierungsmuster im niedermolekularen Bereich. Sie wurden später durch weitere Analysen von Orlov et al. [197,198] und Pickering et al. [199] ergänzt.

Auf Grund der weitestgehenden Abwesenheit der niedermolekularen Spezies einer Kettenlänge von $n = 4-14$ (Herstellerspezifikation Dow Corning [200]) ist die Unterscheidung von Homologen mit der klassischen EI-Massenspektroskopie schwierig durchzuführen. Die ohnehin schon kleinen Unterschiede in den Spektren der homologen Siloxane (bei linearen und cyclischen gleichermaßen) lassen sich (siehe Ref. 196-199) nur bis zu einer Kettenlänge von $n = 10$ als Differenzierungskriterium heranziehen. Die Bildung des demethylierten Quasimoleküls $M-15^+$ erfolgt oberhalb dieses Massenbereiches nur noch mit sehr geringer Intensität. Daher ist eine Identifizierung über ihre EI-Spektren nicht durchführbar.

Zur Identifizierung ist daher die chemische Ionisierung besser geeignet. Zum Beispiel wurde von Bertrand et al. [201] Polydimethylsiloxan bei chemischer Ionisierung mit Methan als Referenzstandard für die Bestimmung exakter Massen vorgeschlagen.

12.3.2.1 GC - MS mit Elektronenstoß-Ionisierung

Stellvertretend wurde das Silikonöl Baysilone-MPH-100 für die Analysen ausgewählt.

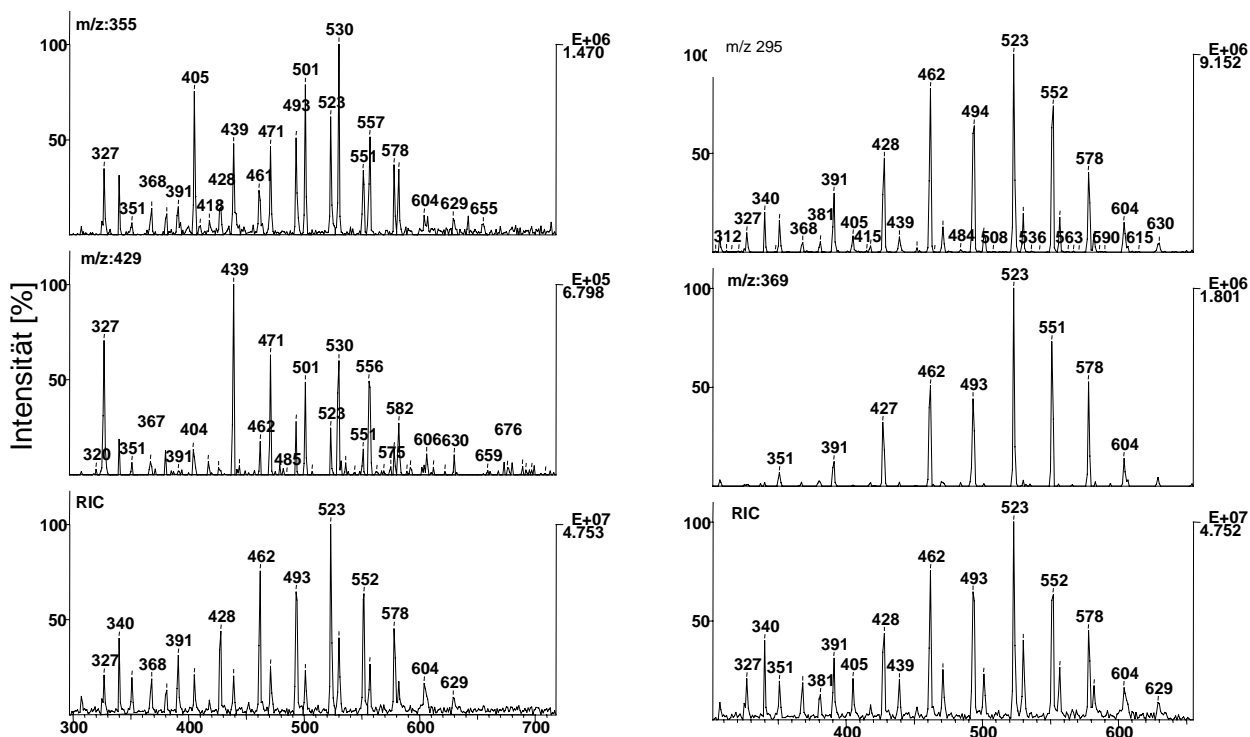


Abb. 70 Massenchromatogramme von Baysilone-MPH-100.
Abszisse: Anzahl der Massenscans; jeweils unten: Totalionenchromatogramm
Darüber befinden sich die Chromatogramme von jeweils zwei Ionen, die für cyclische (links) und lineare Siloxane (rechts) charakteristisch sind.

In Abb. 70 sind das RIC und Chromatogramme ausgewählter Massenzahlen zu sehen. Ab ca. 6.5 min (300-350 Massenscans) werden zwei homologe peak-Serien erkennbar, die aus jeweils einer intensiveren und einer schwächeren Komponente bestehen. Es handelt sich hier um dieselben Serien wie im FID-Chromatogramm (Abb. 69). Auch im Bereich kleiner Retentionszeiten treten silikonhaltige peaks auf (nicht dargestellt, siehe RI-chromatogramm bei CI-MS: Abb. 72). Diese peaks bei kleineren Retentionszeiten stellen jedoch Artefakte dar, wie mit Analysen unter chemischer Ionisierung festgestellt werden kann (siehe 12.3.2.2).

Durch Darstellung einzelner Massenchromatogramme kann die Unterscheidung der Serien getroffen werden. So werden durch die Massen m/z 355 und m/z 429 fast ausschließlich die peaks der im RIC wenig intensiven Serie abgebildet. Umgekehrt zeigen sich in den Massenspuren von m/z 295 und m/z 369 fast nur die peaks der intensiven Serie aus dem RIC. Es ist daher sicher, daß sich beide Serien strukturell unterscheiden. Aufklären läßt sich diese Erscheinung durch Betrachtung der Spektren einzelner peaks.

Die Massenspektren der peaks Nr. 493, 501, 523 und 530 aus dem RIC (in Abb. 70 unten) zeigt Abb. 71. Wie aus der Literatur entnommen werden kann [199], treten die Ionen m/z 355 und 429 bei höher homologen cyclischen Siloxanen intensiv auf, wohingegen die Bildung aus entsprechenden linearen Ketten nur mit geringer Intensität erfolgt. Die Ionen m/z 295 und 369 sind dagegen bei Cyclen schwächer ausgeprägt.

Das Spektrum der Hauptpeaks zeigt damit die Anwesenheit linearer, das Spektrum der Nebenpeaks dagegen cyclischer PDMS an. Es kann daraus abgeleitet werden, daß die im FID-Chromatogramm sichtbaren homologen Serien den linearen (intensiv) respektive cyclischen (schwach) Siloxanen zuzuordnen sind. Die typischen Fragmentierungsmuster ließen sich in allen Peakpaaren nachweisen.

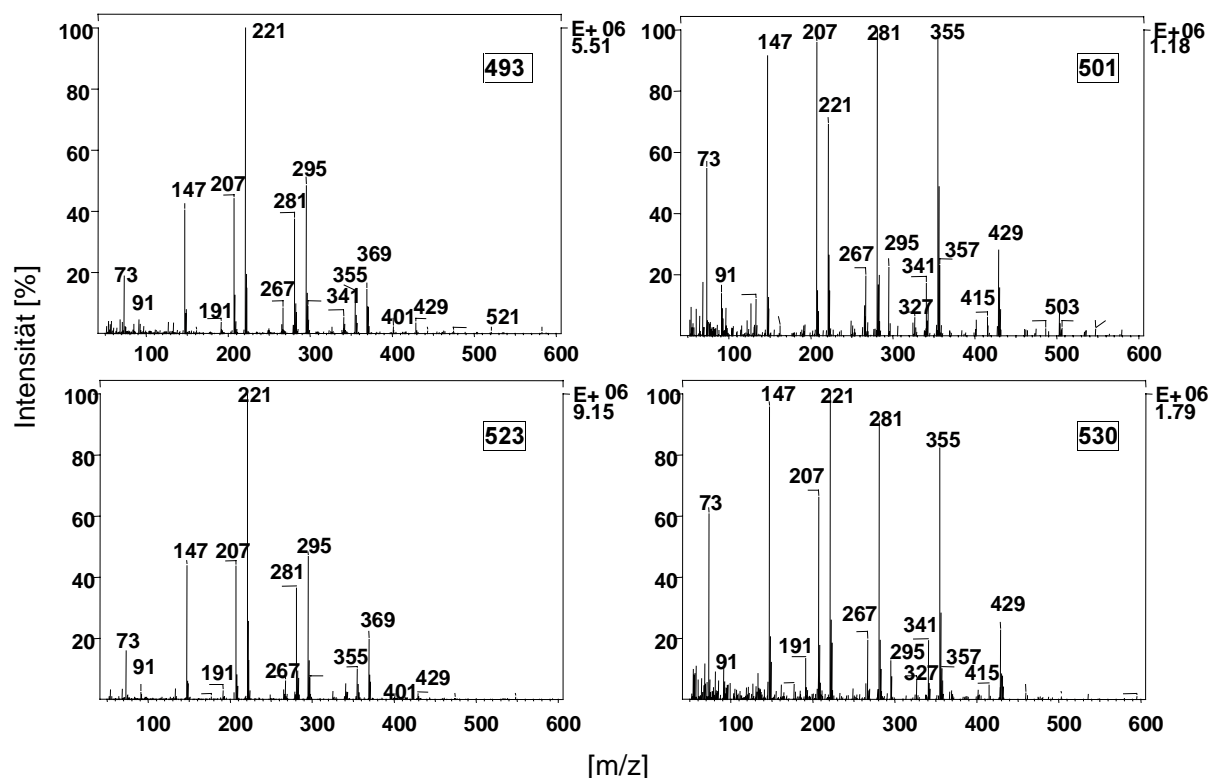


Abb. 71 EI-Massenspektren von je zwei Peaks der beiden Serien
links: lineare; rechts: cyclische Siloxane

12.3.2.2 GC-MS mit chemischer Ionisierung

Durch dieses Verfahren sollten die Molekulargewichte der einzelnen Siloxane durch Analyse der Molekülionen bestimmt werden. Es gelang jedoch nicht, ein ähnliches Totalionen-chromatogramm wie mit EI zu erhalten (Abb. 72). Nur im Bereich kleiner Retentionszeiten sind Peaks zu erkennen. Oberhalb von ca. 6.5 min werden praktisch keine Substanzen mehr detektiert. Offensichtlich erfolgte keine NH_4^+ -Anlagerung bei den Siloxanen höheren Molekulargewichtes.

Die Spektren Nr. 230, 282 und 327 bei $t_R = 4:43$, $5:43$ und $6:36$ min zeigen Molpeaks bei den Massen 536, 610 und 684. Es handelt sich dabei um die Ammoniumkomplexe der cyclischen Siloxane der Ringgröße D_7 - D_9 . Siehe dazu auch Direktverdampfungs- bzw. Pyrolyse- MS mit silikonisierten Glaspulvern (5.2, Abb. 41).

Die Spektren der schwachen Signale Nr. 259, 307 und 340 bei $T_R = 5:16$, $6:12$ und $6:51$ min zeigen Molpeaks bei m/z 550, 624 und 702. Sie lassen sich daher als die korrespon-

dierenden linearen Siloxane mit 7-9 Wiederholungseinheiten der allgemeinen Formel $M_2D_5 - M_2D_7$ identifizieren.

Diese Substanzen sind in den eingesetzten Silikonölen jedoch nicht als Hauptkomponenten vorhanden und haben sich daher offensichtlich in der Lösung gebildet. Sie müssen deswegen als Artefakte bezeichnet werden.

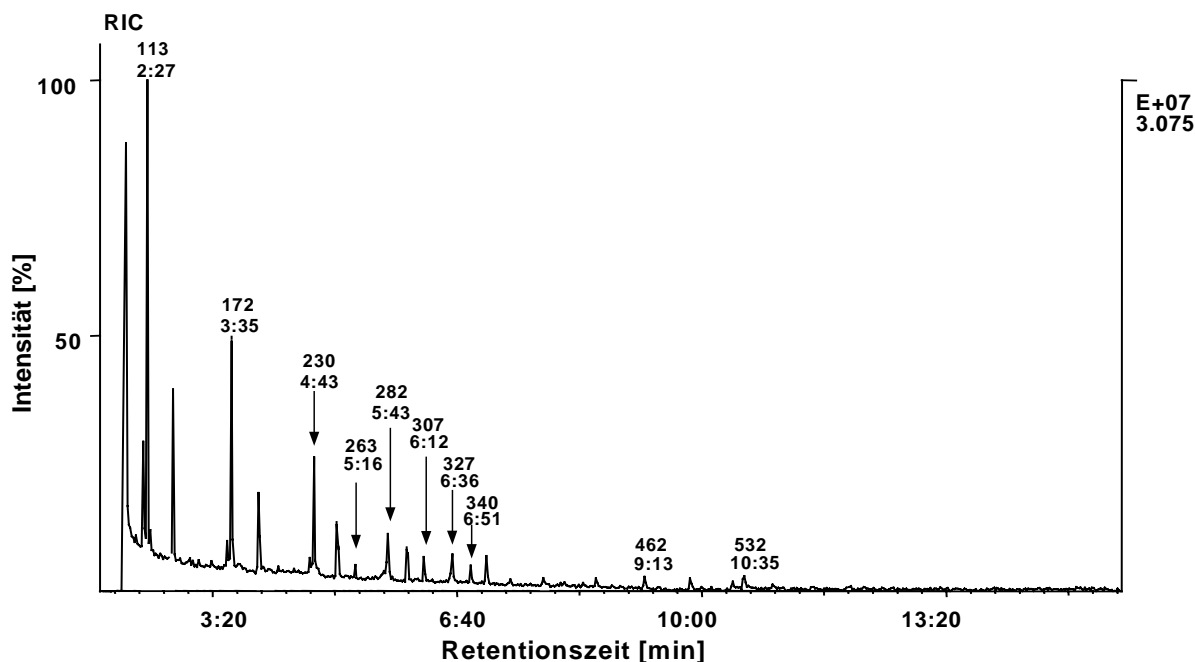


Abb. 72 Totalionenchromatogramm von Baysilone-MPH-100 im CI-modus

Die Spektren der scans 462 und 532 im Maximum der später eluierenden, schwachen peaks lieferten keine Molekülionen. Die genuin im Silikonöl vorhandenen PDMS-Moleküle wurden unter den gegebenen Bedingungen anscheinend nicht ausreichend ionisiert. Die Bestimmung von Molekulargewichten konnte daher nicht durchgeführt werden.

12.3.3 Identifikation von Siloxanen über Analyse von Retentionsindices

Die Analyse von Retentionsindices als substanzspezifische Größe wurde von Kovats [202,203] begründet. Dabei wird zugrunde gelegt, daß jede Substanz auf einer bestimmten Säule bei einer gegebenen Temperatur eine spezifische Retention zeigt, über die dieser Stoff identifiziert werden kann.

Bei homologen Substanzen besteht unter isothermen Bedingungen zudem eine Abhängigkeit zwischen der Anzahl an Wiederholungseinheiten und dem Logarithmus der Retentionszeit [202, 204]. Aus diesem Grund wählte Kovats die n-Alkane als Bezugsgrößen für das Retentionsindexsystem. Durch die Bestimmung des Retentionsindex einer Substanz in bezug auf zwei homologe n-Alkane läßt sich der Index unter verschiedensten Geräte- und Temperaturbedingungen ermitteln. Bei der Bestimmung sollen zwei homologe n-Alkane den peak der gesuchten Komponente einschließen. Der Index wird dann wie folgt berechnet:

$$(26) \quad I = 100 \cdot z + 100 \cdot \frac{\lg(t_s)_x - \lg(t_s)_z}{\lg(t_s)_{z+1} - \lg(t_s)_z}$$

- $(t_s)_x$ = Nettoretentionszeit der zu bestimmenden Komponente
 $(t_s)_z$ = Nettoretentionszeit des kürzerkettigen n-Kohlenwasserstoffes
 $(t_s)_{z+1}$ = Nettoretentionszeit des längerkettigen n-Kohlenwasserstoffes
 z = Anzahl der C-Atome des kürzerkettigen n-Kohlenwasserstoffes

Diese Formel gilt für das Arbeiten bei isothermer GC-Steuerung. Beim temperaturprogrammierten Arbeiten mit konstanter Heizrate besteht näherungsweise eine lineare Abhängigkeit zwischen der Kettenlänge des n-Alkans (oder anderen Homologen) und der Retentionszeit (=linearer Retentionsindex). Zur Berechnung des Indexes können in Formel (26) die Bruttoretentionszeiten eingesetzt werden.

Die Extrapolation der Retentionszeiten von homologen Standards konnte wegen Ermangelung geeigneter Substanzen nicht durchgeführt werden. Cyclische oder lineare Polydimethylsiloxane mit längeren Ketten, die hierfür benötigt werden, sind im Handel schwer erhältlich. Es wurden daher Retentionsindices unter Bezugnahme auf das n-Alkan-System analysiert.

Dazu wurden die n-Alkane C₁₈-C₂₆ eingesetzt. Diese wurden zusammen mit Lösungen mehrerer verschiedenviskoser Silikonöle bei konstanter Heizrate von 20° C/min analysiert.

Dabei konnten einige früh eluierende Substanzen über den berechneten Index identifiziert werden. Es existieren nur wenige Literaturdaten für höhere Homologe, so daß der Vergleich nur für kleinere Moleküle durchgeführt werden konnte. In vielen Untersuchungen wurden nur die Ketten bzw. Ringgrößen von bis zu 10 Einheiten aufgeführt [181,205]. Für cyclische PDMS wurden 1990 von Fujimoto et al. [206] Retentionsdaten höhermolekularer Species (D₃-D₄₃) veröffentlicht.

peak Nr. (t _{m+s})	berechneter RI	RI Literatur	identifizierte Substanz
1 (10.16)	2030	2031 [181] 2029 [206]	D ₁₀
2 (10.85)	2187	2185 [206]	D ₁₁
3 (11.47)	2342	2338 [206]	D ₁₂
4 (10.58)	2125	2100 [181]	MD ₈ M
5 (11.25)	2286	keine Daten	MD ₉ M
6 (11.87)	2445	keine Daten	MD ₁₀ M

Tab. 31 berechnete Retentionsindices (RI) und zugeordnete Siloxane

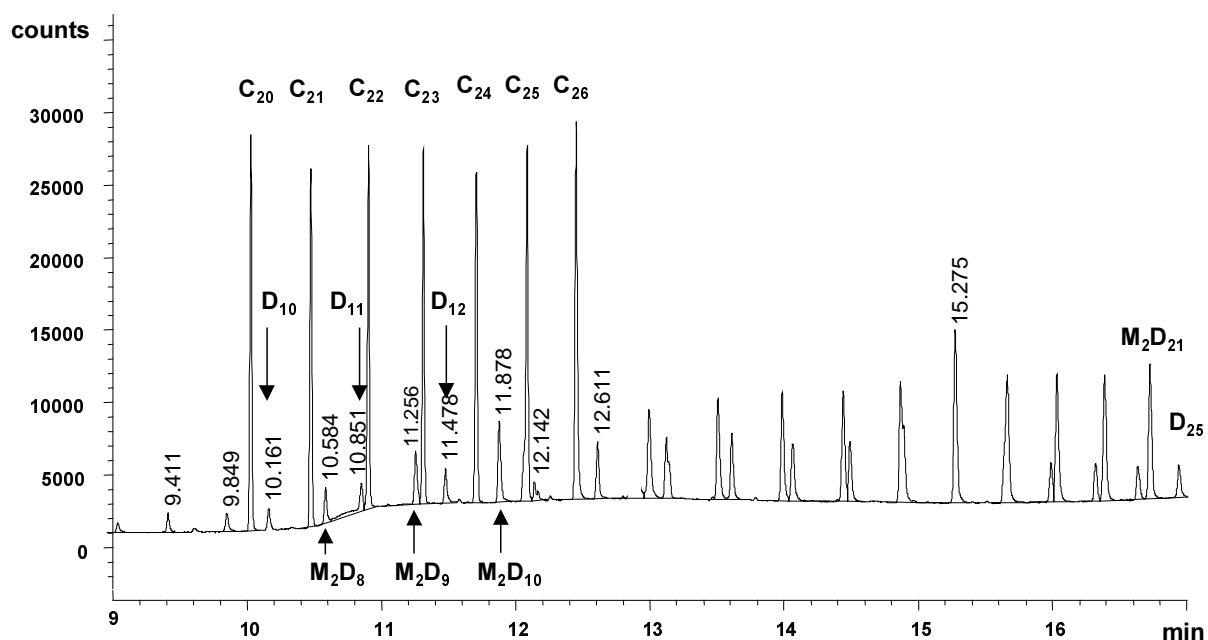


Abb. 73 Gaschromatogramm Silikonöl Baysilone-MPH-500 cSt. mit dotierten n-Alkanen zur Identifizierung von cyclischen und linearen Siloxanen in Silikonölen

Auf diese Weise war es möglich, die Anzahl der Wiederholungseinheiten der folgenden peaks in den Chromatogrammen entsprechend zu extrapolieren (siehe Abb. 73). Die letzten dargestellten peaks sind entsprechend gekennzeichnet.

12.3.4 Vergleichende Analyse von Silikonölen vor und nach dem Einbrennen

Durch Gelpermeationschromatographie (11.4.4.4) und Thermogravimetrie (14.3.2) wurde festgestellt, daß eine flüchtige Fraktion von ca. 0-50 Siloxaneinheiten durch das Einbrennen aus den Silikonölen entfernt wird. Durch vergleichende Untersuchungen sollte dieser Befund genauer dargestellt werden.

In Abb. 74 sind die Chromatogramme eines Baysilone-MPH-100 Silikonöls im Ausgangszustand und nach Einbrennsilikonisierung bei 320° C für 15 min dargestellt. Beide Lösungen wurden bei maximalen Temperaturprogrammen (bis 410° C) analysiert, um auch den höher molekularen Bereich darzustellen. Die Lösungen hatten fast identische Konzentrationen.

Der Vergleich zeigt, daß der überwiegende Teil der durch GC detektierbaren niedermolekularen Siloxane während der Einbrennsilikonisierung entfernt wurde. Nur ein geringer Anteil der homologen linearen Species zwischen ca. 25-50 Einheiten wird detektiert.

Aber auch der Bereich der langen Ketten ist im Vergleich mit dem Ausgangszustand deutlich reduziert. Bis 25 Siloxaneinheiten kommt es durch die Behandlung also zum völligen Verlust der entsprechenden Substanzen, während die höheren Homologen mit zunehmender Kettenlänge weniger dezimiert werden.

Beim höherviskosen Silikonöl DC-360, 350 cSt. fällt der Vergleich ähnlich aus (Abb. 75). Der bei diesem Produkt bereits im Ausgangszustand erheblich geringere Anteil an flüchtigen Bestandteilen wird durch die Einbrennsilikonisierung unter vergleichbaren Temperatur-Zeit-Bedingungen vollständig entfernt.

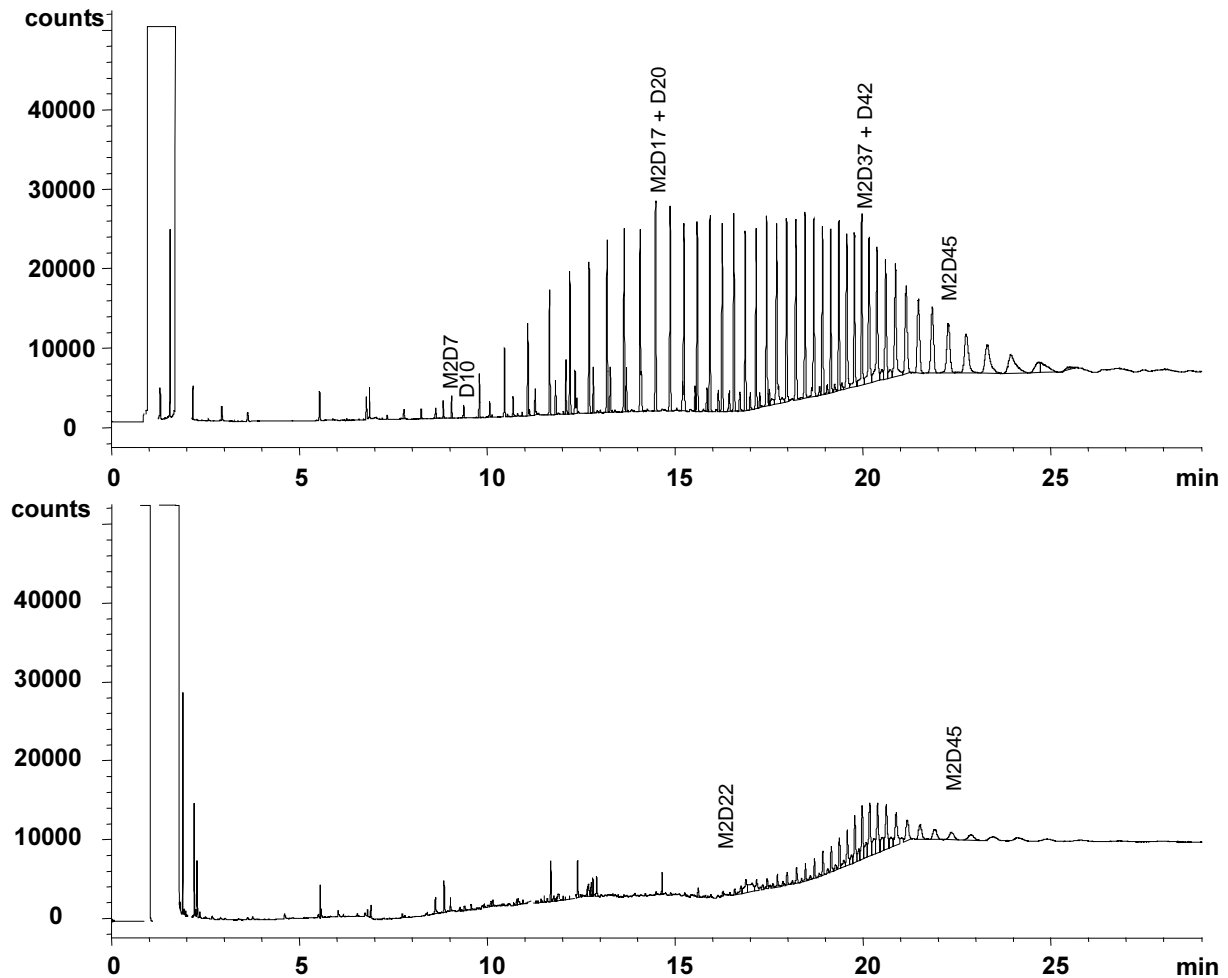


Abb. 74 Chromatogramme der flüchtigen Siloxane des Silikonöls Baysilone-MPH-100
oben: Ausgangszustand, Konzentration 1.27 mg/ml ;
unten: nach Einbrennsilikonisierung, Konzentration 1.23 mg/ml

Daher werden im Chromatogramm des eingebrannten Silikonöls keine Siloxanpeaks mehr detektiert, obwohl die Konzentration des Extraktes hier das 1½-fache des reinen Öles beträgt. Überraschend ist dabei, daß auch die Moleküle längerer Ketten oberhalb von 25-30 Siloxaneinheiten nicht mehr nachweisbar sind. Das Chromatogramm zeigt bei dieser Probe nur noch eine Basislinie ohne erkennbare Peaks.

Die Befunde dieser Analysen scheinen auf den ersten Blick widersprüchlich. Während beim niedriger viskosen und damit leichter flüchtigen Silikonöl Baysilone-MPH-100 noch detektierbare Moleküle zurückbleiben, geht der Verlust beim schwerer flüchtigen Dow Corning Silikonöl soweit, daß keine Siloxane mehr detektiert werden können.

Vor dem Hintergrund, daß Siloxane einer Größe von über 40 Einheiten geschätzte Siedepunkte von 600-700° C und mehr besitzen, ist es nicht zu erklären, daß diese durch das Einbrennen bei 300° C verdampft werden. Zwar weisen einige der kürzerkettigen Substanzen bei den angewendeten Temperaturen bereits nennenswerte Dampfdrücke auf, jedoch erklärt das nicht deren vollständige Abwesenheit nach der Behandlung.

Es ist daher sehr wahrscheinlich, daß andere Effekte auftreten, bei denen höhermolekulare Siloxane aus der Substanz entfernt werden. Denkbar wäre, daß diese durch verdampfendes Wasser mitgerissen werden (möglicherweise in Form von Aerosolen ohne tatsächliche Verdampfung).

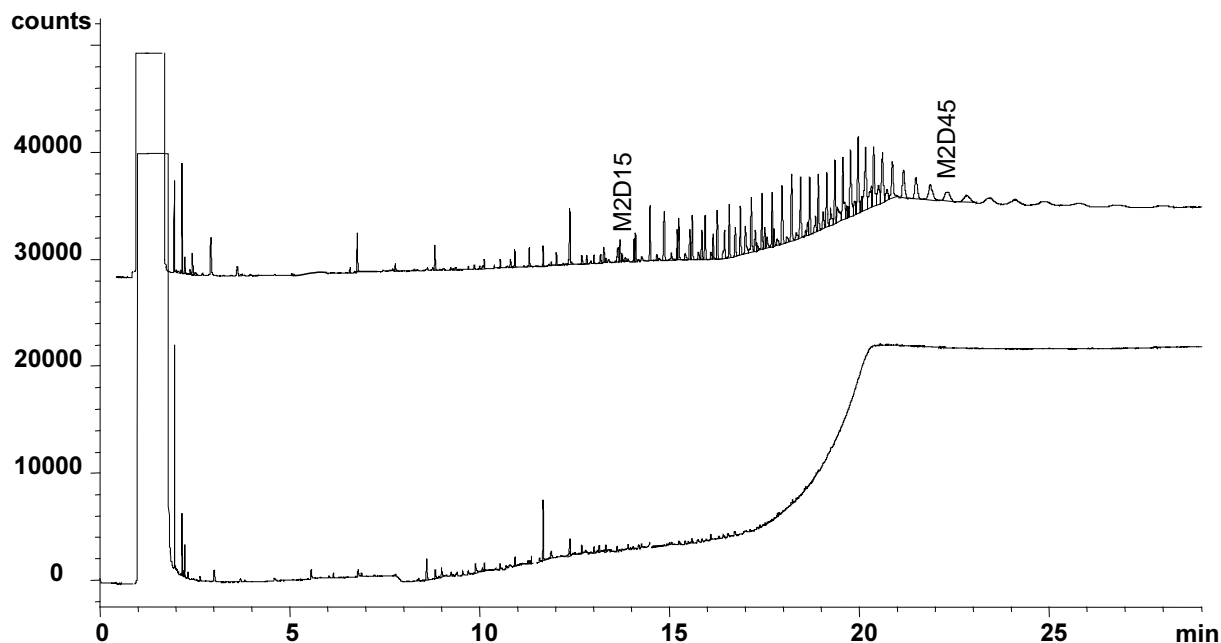


Abb. 75 Chromatogramme der flüchtigen Siloxane des Silikonöls Dow Corning 360, 350 cSt.
oben: Ausgangszustand, Konzentration 1.20 mg/ml
unten: nach Einbrennsilikonisierung, Konzentration 1.80 mg/ml

Eine bessere Erklärung für die Abwesenheit der Siloxane nach der Einbrennsilikonisierung könnte die Zersetzung dieses Anteils im Sinne einer Hydrolyse oder oxidativen Spaltung und anschließendes Verdampfen der Reaktionsprodukte sein. Dies ist insbesondere vor dem Hintergrund wahrscheinlicher, daß bei Baysilone dieser Effekt nicht zu sehen ist. Dafür spricht auch die festgestellte erheblich geringere thermische Stabilität der Dow Corning 365 Silikonölemulsion unter vergleichenden Bedingungen in der TGA (14.3.6).

Die Ergebnisse bestätigen auch die Erkenntnisse aus den GPC- und TGA-Versuchsreihen. Die SEC-Analyse zeigte beim DC-Produkt ebenfalls die überraschende Reduktion des Silikonölanteils von Kettenlängen zwischen 50 und 100 Einheiten (siehe 11.4.4.4).

In thermogravimetrischen Experimenten wurde beim Vergleich von Silikonölen in verschiedenen Atmosphären beobachtet, daß der Massenverlust im Temperaturbereich bis 340° C größer war als nach dem reinen Anteil von theoretisch verdampfenden Siloxanen möglich wäre (siehe 14.3.3).

12.3.5 Anteile niedermolekularer Siloxane in Silikonölen

Wie auch bei den GPC- und TGA-Analysen wurden die Produkte der gesamten Viskositätskala unter identischen Bedingungen untersucht (Injektion: PTV 60-375° C; Ofenprogramm: 3.5 min isotherm, dann mit 20°/min auf 390° und 15 min isotherm).

In Abb. 76 sind die Chromatogramme der Silikonöle dargestellt, die von beiden Herstellern in der gleichen Viskositätsstufe erhältlich sind. Alle Lösungen wurden mit Einwaagen von 0.95-1.05 mg/ml hergestellt, so daß die Intensität der Chromatogramme grundsätzlich vergleichbar ist.

12.3.5.1 Abhängigkeit von der Viskosität (qualitativ)

Mit steigender Viskosität nimmt der Gehalt an flüchtigen Siloxanen grundsätzlich ab. Beim 1000 cSt.-Öl von Dow Corning werden fast keine Substanzen nachgewiesen. Es finden sich lediglich Spuren der Siloxane zwischen ca. 20 und 40 Wiederholungseinheiten.

Bemerkenswert ist auch der Befund, daß bei den hochviskosen Baysilone-Ölen (1000 und 12500 cSt.) hauptsächlich cyclische Species gefunden werden. Die stärkste sichtbare peak-Serie wird hier von Cyclen gebildet. Beim 1000er Öl beobachtet man noch eine schwache Überlagerung durch die linearen Homologen, welche beim 12500 cSt.-Öl nicht mehr gefunden werden können. Beim entsprechenden Öl der DC-360er Reihe sind beide Serien bei insgesamt schwacher Intensität quantitativ etwa gleich vorhanden.

Es finden sich außerdem in allen Chromatogrammen zwischen 3 und 7 min drei peaks, welche als die Cyclen D₄-D₆ identifiziert werden. Diese stellen Artefakte dar, da sie in Läufen mit reinem Lösemittel genauso auftreten. Die Ursache dafür sind die im Glasliner des Injektors zurückbleibenden nichtflüchtigen Anteile der Silikonöle. Diese werden zu einem kleinen Teil bei den hohen Temperaturen der Injektion durch Pyrolyse gebildet. Das statistisch am häufigsten gebildete Hexamethylcyclotrisiloxan (D₃) wird durch das Lösemittelsignal überdeckt.

Da es denkbar ist, daß alle gefundenen auch höhermolekularen Cyclen Pyrolysevorgängen entstammen oder in den Lösungen entstehen, wurden zwei Versuche zur Abklärung dieses Verhaltens gemacht. Einerseits wurde die Injektortemperatur auf max. 250° C eingestellt und die Lösung von Baysilone MPH 12500 cSt. injiziert. Andererseits wurde eine Lösung desselben Öls hergestellt und sofort analysiert. Bei beiden wurde das gleiche Chromatogramm wie in Abb. 76h registriert und damit nachgewiesen, daß die Lagerungszeit und die Injektionstemperatur das Ergebnis nicht beeinflussen. Die Dominanz cyclischer Siloxane in den hochviskosen Ölen ist damit als echt anzusehen.

Im Vergleich mit den Analysen von Nakamura et al. [195] ist festzustellen, daß hier sehr ähnliche Befunde erhalten werden konnten. Das Chromatogramm eines amerikanischen 1000 cSt. Silikonöls zeigte ebenfalls nahezu keine detektierbaren niedermolekularen Substanzen. Auch deren Detektion v.a. cyclischer Spezies in medical grade Qualitäten von DC- und Bayer-12500 cSt Silikonölen deckt sich mit den eigenen Ergebnissen.

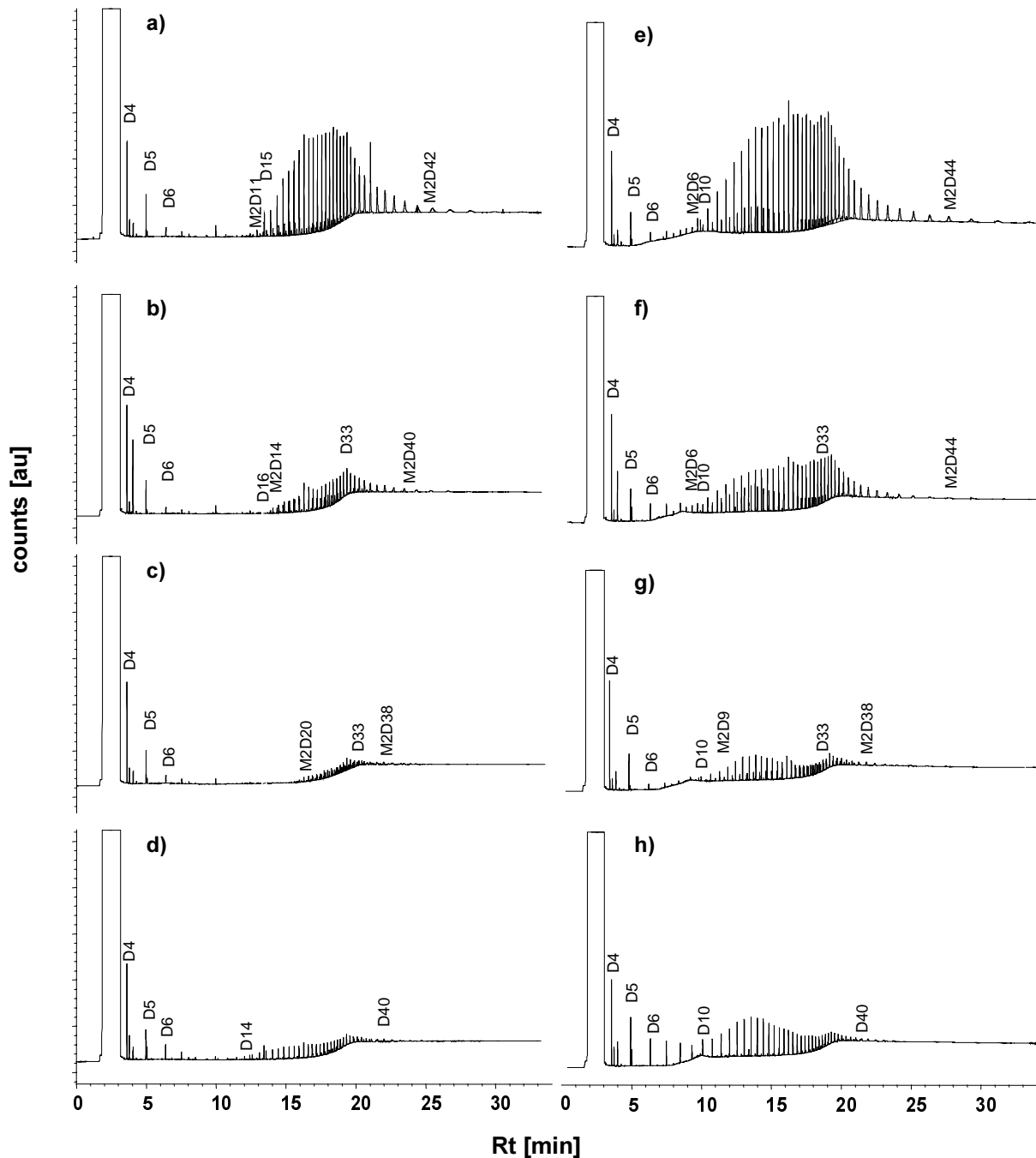


Abb. 76 Anteil niedermolekularer Siloxane bei verschiedenviskosen Silikonölen.
links: Dow Corning 360 medical fluid, rechts: Baysilone-MPH.
a+e: 100 cSt.; b+f: 350 cSt. c+g: 1000 cSt.; d+h: 12500 cSt.

12.3.5.2 Prozentualer Gehalt an Siloxanen

Der prozentuale Anteil der im GC trennbaren Substanzen bezogen auf die Gesamtmasse des Silikonöls wurde in einer halbquantitativen Berechnung abgeschätzt. Dazu wurden die cyclischen und linearen Siloxane D_5 und M_2D_3 als externe Standards verwendet. Von diesen Substanzen (Nr. 16 und 19) wurde eine Lösung der Konzentration 0.01 mg/ml in Toluol hergestellt und 1 μ l dreifach injiziert. Die erhaltenen Peakflächen wurden ohne Berücksichtigung von Response-Faktoren auf die Konzentration bezogen und die erhaltenen Werte

für die beiden Standards gemittelt. Es ergibt sich daraus ein für Cyclen und lineare Siloxane normierter Bezugswert, der für die Abschätzung des Gehaltes in den Ölen herangezogen wurde. Dazu wurde alle Peakflächen zwischen 8.5 und 30 min summiert und der Gehalt aus dieser Flächensumme berechnet.

Produkt + Viskosität	Gehalt an flüchtigen Siloxanen [%]	
	min	max
Dow Corning 360, 20	42.23	53.46
Dow Corning 360, 100	8.28	10.36
Dow Corning 360, 350	2.22	2.55
Dow Corning 360, 1000	1.27	1.72
Dow Corning 360, 12500	1.29	1.41
Baysilone-M 100	7.63	11.98
Baysilone-MPH 50	17.65	25.57
Baysilone-MPH 100	8.12	13.85
Baysilone-MPH 300	3.88	7.64
Baysilone-MPH 350	2.63	6.22
Baysilone-MPH 500	2.98	4.36
Baysilone-MPH 1000	1.44	2.64
Baysilone-MPH 1500	1.11	2.56
Baysilone-MPH 12500	0.81	2.02

Tab. 32 Gehalt verschiedener Silikonöle an niedermolekularen Siloxanen

Ein Vergleich beider Chargen ist nicht möglich. Durch den externen Standardbezug treten teilweise hohe Schwankungen (Variationskoeffizienten bis 20%) der Ergebnisse einer jeweiligen Doppelinjektion auf. Weiterhin nahm die Detektionsempfindlichkeit bei der zweiten Charge ab, so daß hier grundsätzlich etwas niedrigere Ergebnisse erhalten wurden. Da die Bestimmung der externen Standards erst am Ende erfolgte, sind diese Werte realistischer zu beurteilen. Die Ergebnisse werden deswegen in Tab. 32 als Spannen dargestellt.

Besonders die Werte der 100 cSt. und der 350 cSt. Silikonöle sind interessant, da diese Produkte häufig zur Einbrennsilikonisierung eingesetzt werden. Es finden sich Gehalte von ca. 10% respektive 3-6% für die beiden Viskositätsstufen. Diese Werte decken sich auch weitestgehend mit den gelchromatographischen Ergebnissen (siehe 11.3.4.2). Dort wurde für die Fraktion mit bis zu 50 Kettengliedern (< 3700 g/mol) Spannen von 11-14% sowie 1.65-3.7% in der 100- und 350 cSt.-Klasse berechnet. Auch die übrigen Werte lassen sich größenordnungsmäßig gut vergleichen (nicht bei den 20 cSt-Ölen).

Die vorstehenden Ergebnisse zeigen, daß zur Bestimmung des Gehaltes von flüchtigen Siloxanen in Silikonölen eine Berechnung über die Gesamtfläche möglich ist. Sie wird aber in jedem Fall mit einem gewissen Fehler behaftet sein, da die Responsefaktoren für die einzelnen Siloxane nicht gleich sind [182,188,195]. Die Berechnung eines jeden einzelnen Gehaltes ist wegen der Komplexizität der Mischung kaum praktikabel. Außerdem fehlt es an Standards für die höher homologen Siloxane, mit denen entsprechende Ansprechfaktoren genau ermittelt werden können (vermutlich kommt es auch zur Diskriminierung der langen

Ketten gegenüber den kleinen Molekülen). Denkbar wäre aber der Einsatz von n-Alkanen als Standards, die am Beginn und Ende der sichtbaren Siloxan-Serie eluieren.

Für eine genauere Quantifizierung mittels GC sollte mit einer internen Standardkalibrierung gearbeitet werden, welche die Schwankungen der Methodik auszugleichen vermag.

12.3.5.3 Vergleich verschiedener Hersteller

Es fällt auf, daß bei den jeweiligen Dow Corning Produkten (Abb. 76 links) sowohl Intensität als auch Anzahl der detektierten peaks immer geringer ist. Die qualitativen Unterschiede sind v.a. im Bereich der kurzkettigsten Moleküle auszumachen.

Diese Substanzen sind es auch, welche hinsichtlich physiologischer Bedenklichkeit im Vordergrund stehen, da sie reaktionsfreudiger sind. So erkennt man beim Vergleich der 100 cSt.-Silikonöle von Bayer und Dow Corning, daß die Verteilung bei Dow Corning zur niedermolekularen Seite hin steiler abfällt. Die linearen Siloxane der Kettenlänge 9-13 und die analogen Cyclen fehlen dort. Bei den höherviskosen 350 cSt. Ölen verhält es sich ähnlich. Hier werden bei Dow Corning die Ketten und Cyclen von $n = 9-15$ nicht gefunden, bei Baysilone sind sie klar erkennbar. Das Ergebnis entspricht auch der Spezifikation des Herstellers, der cyclische und lineare Species der Kettenlängen $n = 4-14$ mit $< 0.1\%$ angibt. (Die Prüfung wird dort ebenfalls mit GC durchgeführt.)

Das chromatographische Bild läßt vermuten, daß die Dow Corning Produkte einem Verfahren unterzogen werden, welches die Substanzen niedrigeren Molekulargewichtes entfernt.

Da durch Optimierung der Synthesbedingungen die kleinen Moleküle nicht völlig ausgeschlossen werden können, kommen für die Nachbehandlung folgende Verfahren in Betracht: Entweder führt man eine Fraktionierung über die Löslichkeit durch, wie sie von Nakamura et al. [195] z.B. mit Aceton vorgestellt wurde. Oder man behandelt die Produkte für einige Zeit mit hohen Temperaturen (größer 200°C) um die leichtflüchtigen Siloxane abzutrennen.

Das Chromatogramm der Dow Corning-Öle im Lieferzustand ähnelt stark denjenigen, die Nakamura et al. [195] von über 24 h bei 200°C gelagerten Ölen aufnahmen. Es ist daher sehr wahrscheinlich, daß die niedermolekularen Substanzen durch Erhitzen abgetrennt wurden.

Für eine gute pharmazeutische Qualität ist es sicher sinnvoll, die betreffenden Stoffe auszuschließen. Daher können die Dow Corning Produkte in diesem Punkt günstiger bewertet werden. Es muß jedoch andererseits bedacht werden, daß dieser Gesichtspunkt keine Rolle spielt, wenn die Silikonöle einer Einbrennsilikonisierung aus wäßriger Emulsion unterzogen werden. Wie unter 12.3.4 bereits gezeigt, werden dabei alle Siloxane mit Kettenlängen kleiner 25 Einheiten vollständig entfernt.

12.4 ZUSAMMENFASSUNG

Eine Hochtemperatur-Gaschromatographie-Methode für flüchtige Siloxane wurde entwickelt und zur Untersuchung handelsüblicher medical-grade Silikonöle und deren Zustand nach Einbrennsilikonisierung angewandt.

In den Chromatogrammen fanden sich fast immer zwei differenzierbare Serien von Siloxanen. Diese konnten mit GC-MS als lineare und cyclische Polydimethylsiloxane identifiziert werden. Die Molekulargewichtsbestimmung einzelner peaks durch GC-MS gelang nicht, da die höhermolekularen Substanzen kaum NH_4^+ -Komplexe bildeten. Die Identifizierung einzelner, niedermolekularer Substanzen konnte durch Bestimmung von Kovats' Retentionsindices mit dem n-Alkan-System durchgeführt und über das gesamte Chromatogramm extrapoliert werden.

Die Identifizierung ergab, daß bei Anwendung maximaler Injektions- und Ofentemperaturen lineare Siloxane mit bis zu 54 Kettengliedern detektiert werden konnten. Cyclische Spezies fanden sich bis zu einer Ringgröße von max. 46 Einheiten. Dies sind die größten Siloxanmoleküle, die bisher mit GC analysiert wurden. Eine Fortsetzung der chromatographisch getrennten Serien in noch höhere Bereiche wurde durch die maximale Injektionstemperatur von 400° C und der gleich hohen Belastbarkeit der Säule begrenzt. Bei entsprechender Ausweitung dieser Grenzwerte auf 450° C könnten noch größere Moleküle detektiert werden, allerdings ist dann auch mit zunehmender Pyrolyse zu rechnen.

Unter diesen Voraussetzungen wurde ein Vergleich zwischen Silikonölen im Ausgangszustand und deren Produkte nach Einbrennsilikonisierung durchgeführt. Am Beispiel der Silikonöle Baysilone-MPH-100 und DC 360, 350 cSt. wurde die Veränderung aufgezeigt, die diese Produkte durch authentische Einbrennbedingungen erfahren hatten.

Bei beiden wurde eine drastische Abnahme der GC-detektierbaren Substanzen gefunden. Überraschenderweise war diese Reduktion beim höherviskosen 350 cSt.-Öl noch vollständiger als beim insgesamt leichter flüchtigen 100 cSt.-Öl. Während beim eingebrannten, niedrigerviskosen Produkt noch höhere Kettenlängen nachzuweisen waren, fanden sich beim eingebrannten Extrakt des DC-Produktes keine GC-detektierbaren Siloxane mehr, obwohl beide unter vergleichbaren Bedingungen behandelt worden waren.

Diese Ergebnisse lassen den Schluß zu, daß während der Einbrennsilikonisierung noch andere Prozesse neben der reinen temperaturbedingten Verdampfung stattfinden. Wahrscheinlich kommt es hier im merklichen Ausmaß zu abbauenden Reaktionen. Diese Theorie wird auch durch die TG- und GPC-Ergebnisse gestützt. Im ersten Fall konnte eine deutlich geringere Stabilität der Dow Corning Emulsion nachgewiesen werden. Im zweiten Fall (GPC) wurde eine merkliche Reduktion des Siloxananteils mit Kettenlängen zwischen 50 und 100 Siloxaneinheiten detektiert.

Vergleiche an handelsüblichen Silikonölen unterschiedlicher Viskosität von zwei Herstellern lieferten weitere Informationen über diese Produkte.

- Mit steigender Viskosität finden sich stark abnehmende Anteile an GC-detektierbaren Siloxanen in den jeweiligen Ölen.

- Gleichviskose Produkte verschiedener Hersteller unterscheiden sich im niedermolekularen Bereich.
- Silikonöle der Dow Corning Reihe bis 1000 cSt. wurden nach der Synthese anscheinend künstlich verändert. Die vermutliche Lagerung bei höheren Temperaturen führte zum Entfernen der kleinen Siloxanmoleküle der Kettenlänge von bis zu 14 Einheiten. Dies entspricht auch der Herstellerspezifikation.
- In hochviskosen Ölen wurden vorwiegend cyclische Siloxane detektiert. Diese traten in deutlich größerer Menge als in den niedrigeren Viskositätsstufen auf.

Die hochauflösende Gaschromatographie erwies sich als praktikables Verfahren zur Auftrennung flüchtiger Polydimethylsiloxane in ihre Homologen. Sie lässt sich besonders für einen Bereich einsetzen, in dem starke Veränderungen durch die Einbrennsilikonisierung stattfinden.

13 FTIR-SPEKTROSKOPISCHE CHARAKTERISIERUNG VON MEDICAL-GRADE SILIKONÖLEN VOR UND NACH EINBRENNSILIKONISIERUNG AUS WÄSSRIGER EMULSION

13.1 PROBLEMSTELLUNG

Durch das Europäische Arzneibuch werden Vorgaben zur Viskosität und zum Polymerisationsgrad des Silikons gemacht, je nachdem, ob das Öl als Arzneistoff oder als Gleitmittel eingesetzt wird. Zur Verwendung von Silikonölen zur Hydrophobisierung von Oberflächen gibt es keine Vorgaben (siehe Einleitung: 1.1.4).

Die chemische Zusammensetzung der verschiedenviskosen Produkte unterscheidet sich nur hinsichtlich ihrer mittleren Kettenlänge. Ansonsten handelt es sich bei allen Produkten um homologe Polydimethylsiloxane mit Trimethylsilylendgruppen, wie sie auch von den Pharmacopöen gefordert werden (Ph.Eur. + USP 23/NF18).

Die Viskosität ist zur Beschreibung des Polymerisationsgrades nur als Hilfsparameter anzusehen. Normalerweise korreliert die Viskosität mit der Höhe des Molekulargewichtes, jedoch können bestimmte Viskositäten nicht nur durch den gezielten Kettenabbruch während der Synthese, sondern auch durch Mischen verschiedenviskoser Qualitäten beliebig eingestellt werden.

Ziel der nachfolgend beschriebenen Analysen war es, mittels FTIR-Spektren verschiedener Silikonöle Bezüge zu dessen Viskosität und Molekulargewicht zur Beantwortung nachfolgender Fragen herzustellen.

- Können spektrale Unterschiede der verschiedenviskosen Öle durch Aufstellung von Bandenintensitätsverhältnissen (relative Absorption) definiert werden ?
- Kann man aus den FTIR-Spektren einen Parameter berechnen, der die Kettenlängenverhältnisse widerspiegelt ?
- Lassen sich Korrelationen zur Viskosität oder zu mittleren Molekulargewichten herstellen und können daraus Werte für Silikonöle unbekannter Zusammensetzung berechnet werden?
- Können mögliche Strukturveränderungen des hitzeprozessierten Silikonöls erkannt werden, z.B. Oxidationen oder Verzweigungen aber auch Veränderung der molekularen Verteilung?

13.2 CHARAKTERISTIKEN DES IR-SPEKTRUMS VON POLYDIMETHYLSILOXANEN

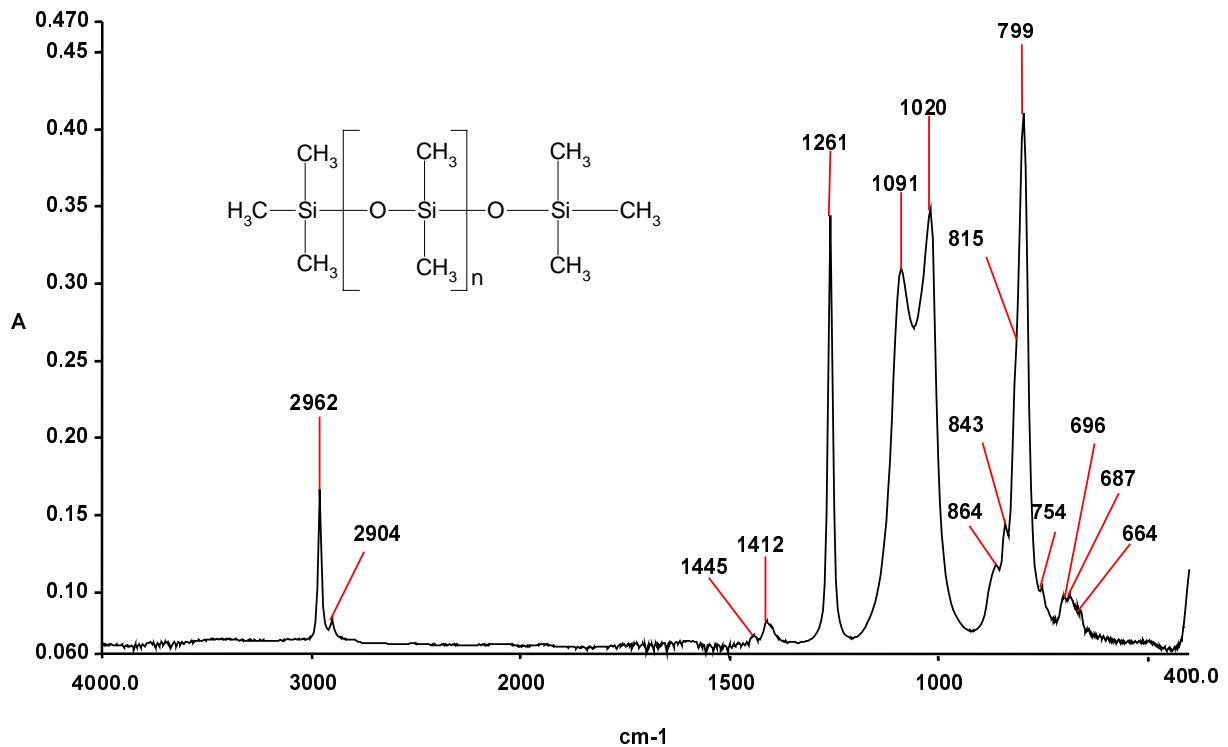


Abb. 77 FTIR - Spektrum von Polydimethylsiloxan (Silikonöl DC 360, 20 cSt. auf KBr)

Wellenzahl [cm ⁻¹]	Schwingungstyp und zugeordnete Gruppe
2962	CH - Valenz, as, CH ₃
2904	CH - Valenz, sy, CH ₃
1412	CH - Deformation, as, CH ₃
1420	CH - Deformation, as, CH ₃
1445	CH - Deformation, sy, CH ₃
1261	CH - Deformation, sy, CH ₃ (= "Umbrella")
1091	Si-O - Valenz, as, Si-O-Si- Kette
1020	Si-O - Valenz, as, Si-O-Si- Kette
864	CH ₃ - rocking, as, Si(CH ₃) ₂
843	CH ₃ - rocking, as, Si(CH ₃) ₃
815	CH ₃ - rocking, sy, Si(CH ₃) ₂
799	Si-C - Valenz, as, Si(CH ₃) ₂
754	CH ₃ - rocking, sy, Si(CH ₃) ₃
696	Si-C - Valenz, sy, Si(CH ₃) ₂
687	Si-C - Valenz, as, Si(CH ₃) ₃
664	Si-C - Valenz, sy, Si(CH ₃) ₂

Tab. 33 Zuordnung von Schwingungen zu charakteristischen Strukturelementen
as = antisymmetrisch ; sy = symmetrisch (modifiziert n.[209])

Die erste Publikation über Infrarotspektren von Polysiloxanen findet sich bei Wright und Hunter [207]. Sie untersuchten die cyclischen Siloxane D_3 - D_8 und linearen Homologen M_2 bis M_{12} und stellten die Veränderungen des Spektrums im Verlauf der wachsenden Kette heraus. Alvik und Dale [208] spektroskopierten cyclische PDMS von D_4 - D_{12} . In den folgenden Jahren wurden zahlreiche Organosiliciumverbindungen untersucht.

In der Arbeit von Kriegsmann [209] werden umfassende IR- und Ramanspektroskopische Daten von einigen Polysiloxanen verglichen.

Lee-Smith [210] faßte die bis dahin erschienenen Publikationen [211,212] über Methylpolysiloxane 1960 zusammen. Diese Arbeit bildete die Basis für den Aufsatz von Anderson [213] im 1974 erschienenen Buch "Analysis of Silicones" [8].

1991 wurde das Kapitel von Lipp und Lee-Smith [214] in der Neuauflage des Buches [9] überarbeitet und bildet damit den aktuellsten und umfangreichsten Überblick über Spektrum-Strukturbeziehungen in organischen Siliciumverbindungen.

Basierend auf den aus der Literatur erhaltenen Daten läßt sich jede Absorptionsbande im Spektrum der Polydimethylsiloxane einer charakteristischen Gruppenschwingung zuordnen. Die Schwingungstypen der jeweiligen Strukturelemente der in Abb. 77 markierten Wellenzahlen können aus Tab. 33 abgelesen werden.

Die am häufigsten auftretenden Schwingungen stammen von C-H, Si-C und CH_3 -Gruppen. Während Si-O-Valenzschwingungen der Siloxan- (Si-O-Si) Gruppe im Spektrum sehr stark hervortreten, kann keine Bande differenziert werden, die von der monofunktionellen C-Si-O-Gruppierung ausgeht. Zur Differenzierung von mittel- und endständigen Gruppen eignen sich daher nur CH_3 und Si-C-Banden.

Der Bereich zwischen den C-H-Valenzschwingungen und dem Fingerprintbereich enthält keine Banden, wohingegen sich alle charakteristischen Schwingungen auf den Bereich zwischen 1450 und 650 cm^{-1} verteilen.

13.3 MATERIAL UND METHODEN

13.3.1 Methodik

Alle Spektren wurden im Transmissionsverfahren gemessen.

Teil 1: Das Vermessen der Silikonöle erfolgte durch Lösen des jeweiligen Öles in Hexan p.A. oder Toluol für die Spektroskopie und Aufbringen von definierten Volumina der Lösung auf einen KBr-Preßling. Nach dem Abdampfen des Lösemittels wurde das jeweilige Spektrum aufgezeichnet.

Teil 2: Das Vermessen der Silikonöle erfolgte durch Lösen des jeweiligen Öles in Hexan p.A. und Aufnahme eines Spektrums in einer Flüssigküvette. Die Silikonöl-Spektren wurden durch Differenzbildung mit jeweils zuvor aufgenommenen Lösemittel-Spektren erhalten. Hexan wurde als Lösemittel ausgewählt, weil es keine Eigenabsorption im Fingerprintbereich des Polydimethylsiloxans aufweist.

13.3.2 Reagenzien

Toluol für die Spektroskopie (Uvasol®)	Fa. Merck
Hexan zur Analyse	Fa. Merck
Kaliumbromid für die Spektroskopie	Fa. Merck

13.3.3 Probenmaterial

13.3.3.1 Reinsilikonöle

Gesamte Viskositätspalette aus den Produktreihen Dow Corning 360 medical fluid und Baysilone-MPH

Teil 1: alle Produkte der Charge A in Tab. 21 im Abschnitt 13.3.3

Teil 2: alle Produkte der Charge B in Tab. 21 im Abschnitt 13.3.3

13.3.3.2 Eingebrennte Silikonöle

Extrakte aus silikonisierten Glaskartuschenzylindern und Injektionsvials (11.4.3)

13.3.4 Probenaufarbeitung

13.3.4.1 Herstellung von KBr-Preßlingen

Die KBr-Preßlinge wurden aus im Mittel 270 mg Kaliumbromid hergestellt und hatten einen Durchmesser von 13 mm. Der Preßdruck betrug 1180 Mpa (12t/cm^2) für eine Preßzeit von 1 sec.

13.3.4.2 Herstellung der Proben (Silikonölausgangsprodukte)

Teil 1: 20 mg des jeweiligen Silikonöls wurden in ein zuvor 2x mit Hexan/Isopropanol (1:1) - Gemisch gespültes HPLC-Vial (4 ml) mittels Aluminiumwägeschiffchen eingebracht, mit 2.0 ml Hexan p.A. versetzt und 2 min im Ultraschallbad gelöst.

20, 40 und 60 μl jeder Lösung wurden nacheinander mit einer Eppendorfpipette auf einen KBr-Preßling überführt und jedesmal nach Verdampfen des Lösemittels ein Spektrum aufgezeichnet.

Teil 2: Von jedem Produkt wurden drei Einwaagen hergestellt. 10, 20 und 30 mg des jeweiligen Silikonöls wurden in ein zuvor 2x mit Hexan/Isopropanol (1:1)-Gemisch gespültes HPLC-Vial (4 ml) mittels Aluminiumwägeschiffchen eingebracht, mit 2.0 ml Hexan p.A. versetzt und 2 min. im Ultraschallbad gelöst.

Diese Lösungen wurden in Küvetten direkt vermessen. Nach jeweils 6 Spektren wurde erneut ein Hexanspektrum zur Differenzbildung aufgezeichnet.

13.3.4.3 Herstellung der Proben von eingebranntem Silikonöl

Teil 1:

Wiedergewinnung des löslichen Silikonölanteils aus Kartuschen:

- Zerschlagen der jeweiligen Kartusche (1 Objekt/Probe)
- 3-malige Extraktion der Scherben in einem Erlenmeyerkolben mit je 30 ml Toluol (Uvasol®)
- Vereinigen der Extrakte in einem 600 ml Becherglas und Abdampfen des Lösemittels auf dem Wasserbad (bei 70° C unter Stickstoffbegasung)
- Überführen des Silikonextraktes mit 3 x 2ml Toluol (Uvasol®) mit Pasteurpipette in ein vorgereinigtes 4 ml HPLC-Vial und jeweils Verdampfen des Lösemittels im Stickstoffstrom
- Aufnehmen des extrahierten Silikonöls in 0.5 ml Toluol (Uvasol®)
- Messung von 40, 60 und 100 µl auf KBr

Wiedergewinnung des löslichen Silikonölanteils aus Injektionsflaschen (Vials):

- Verschuß der 20 ml-Vials mit einem Normschliffstopfen aus Glas unter Zuhilfenahme von PTFE-Dichtband
- Extraktion der Vials 3 x mit 5 ml Toluol (Uvasol®) je 1 min.
- Weiterverarbeitung der vereinigten Extrakte (6 Vials/Probe) in gleicher Weise wie die Kartuschenextrakte
- Aufnahme des Extraktes in 100µl Toluol (Uvasol®)
- Messung von 40, 60 und 100 µl auf KBr

Teil 2:

- Verschließen des jeweiligen Behältnisses mit PTFE – Stopfen (lösemittelresistent)
- 3-malige Extraktion mit je 10 ml (Kartusche) und 5ml (Vial) Toluol
- Abdampfen des Lösemittels der in einem 600 ml Becherglas vereinigten Extrakte auf dem Wasserbad (bei 70° C, abweichend von 13.3.4.3 ohne N₂-Begasung)
- Überführen des Silikonextraktes mit 3 x 2ml Toluol (Uvasol®) mit Pasteurpipette in ein vorgereinigtes 4 ml HPLC-Vial und jeweils Verdampfen des Lösemittels bei 70 °C im Heizblock
- Aufnehmen des extrahierten Silikonöls in 1.0 ml Toluol (Uvasol®) 3 Kartuschen und 20 Vials für je eine Probelösung

13.3.5 Messung

Die Messungen wurden an einem Perkin-Elmer FT-IR Spektrometer, Modell: Spektrum-Paragon-1000, durchgeführt. Das Spektrometer war mit einem DTGS-Detektor ausgerüstet. Zur Spektrenaufnahme wurden folgende Parameter benutzt:

Geräteparameter:

	Teil 1:	Teil 2:
• Scan Range:	4000-400 cm^{-1}	1350-600 cm^{-1}
• Auflösung:	1 cm^{-1}	2 cm^{-1}
• Datenintervall:	0.5 cm^{-1}	0.5 cm^{-1}
• Anzahl der Scans:	16	16
• Küvettenfenster:	---	NaCl
• Schichtdicke:	---	d = 0.2 mm

Jede Probenmessung erfolgte gegen Abzug des spektralen Hintergrundes (ratio-mode), der alle 2 h erneut aufgenommen wurde.

13.3.6 Datenverarbeitung der Spektren

Zur Ermittlung der Bandenintensitätsverhältnisse der von verschiedenen Strukturelementen verursachten Absorptionsbanden wurden die spektralen Rohdaten (Absorptionswerte/Wellenzahlen) verwendet.

Die Spektren wurden zunächst mittels der Perkin-Elmer Software (Spektrum für Windows, Version 1.30 [05/1996]) bearbeitet. Alle Spektren wurden im ersten Schritt einer Basislinienkorrektur unterzogen. Anschließend wurden die erhaltenen Spektren in das durch Standardsoftware lesbare ASCII-Format transformiert. Die weitere Verarbeitung erfolgte mit Excel für Windows 5.0 bzw. Excel 97 für NT.

Aus den tabellarisch erhaltenen Absorptionswerten und zugehörigen Wellenzahlen konnten dann die Absorptionsmaxima abgelesen werden.

13.4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION TEIL 1: RELATION ZUR VISKOSITÄT

13.4.1 Berechnung von relativen Absorptionen

Für das Ziel der Analyse, eine Aussage über Kettenlängenverhältnisse treffen zu können, war es notwendig, insbesondere solche Molekülschwingungen miteinzubeziehen, die typischen mittelständigen Gruppierungen bzw. typischen Endgruppenelementen zugeordnet werden. Methoden zur Bestimmung von Kettenlängenverhältnissen bei Polysiloxanen über das IR-Spektrum wurden z.B. von Lipp [215] und Madek et al. [216] vorgestellt.

Bei der Betrachtung des Fingerprintbereiches im Spektrum verschiedenviskoser Polydimethylsiloxane wird erkennbar, daß speziell die Absorptionsbanden zwischen 950 und 700 cm^{-1} für Intensitätsbetrachtungen geeignet sind, da hier Unterschiede existieren. Abb. 78 zeigt den genannten Bereich der Spektren aller Baysilone-MPH- (links) und Dow-Corning (rechts)-Silikonöle. Die Spektren sind nach steigender Viskosität von vorne nach hinten angeordnet.

Gut zu erkennen ist die im Spektrum der niederviskosen Öle auftretende Methyl-Rockingschwingung der Trimethylsilylendgruppe bei 843 cm^{-1} , wesentlich schwächer die symmetrische Komponente der gleichen Schwingung bei 754.5 cm^{-1} . Am deutlichsten sind diese sichtbar bei dem Produkt DC 360, 20 cSt. (Abb. 78 rechts vorne).

Ebenfalls markiert ist die Methyl-Rockingschwingung der mittelständigen Dimethylsilylgruppen bei 864 cm^{-1} , die sich in Form und Intensität nicht erkennbar verändert.

In den Ölen der höheren Viskositäten erscheint die Bande bei 843 cm^{-1} nur noch als schwache Welle, bei den hochviskosen Ölen 1500-12500 cSt. ist sie nicht mehr zu erkennen. Weitere Unterschiede sind nicht ersichtlich.

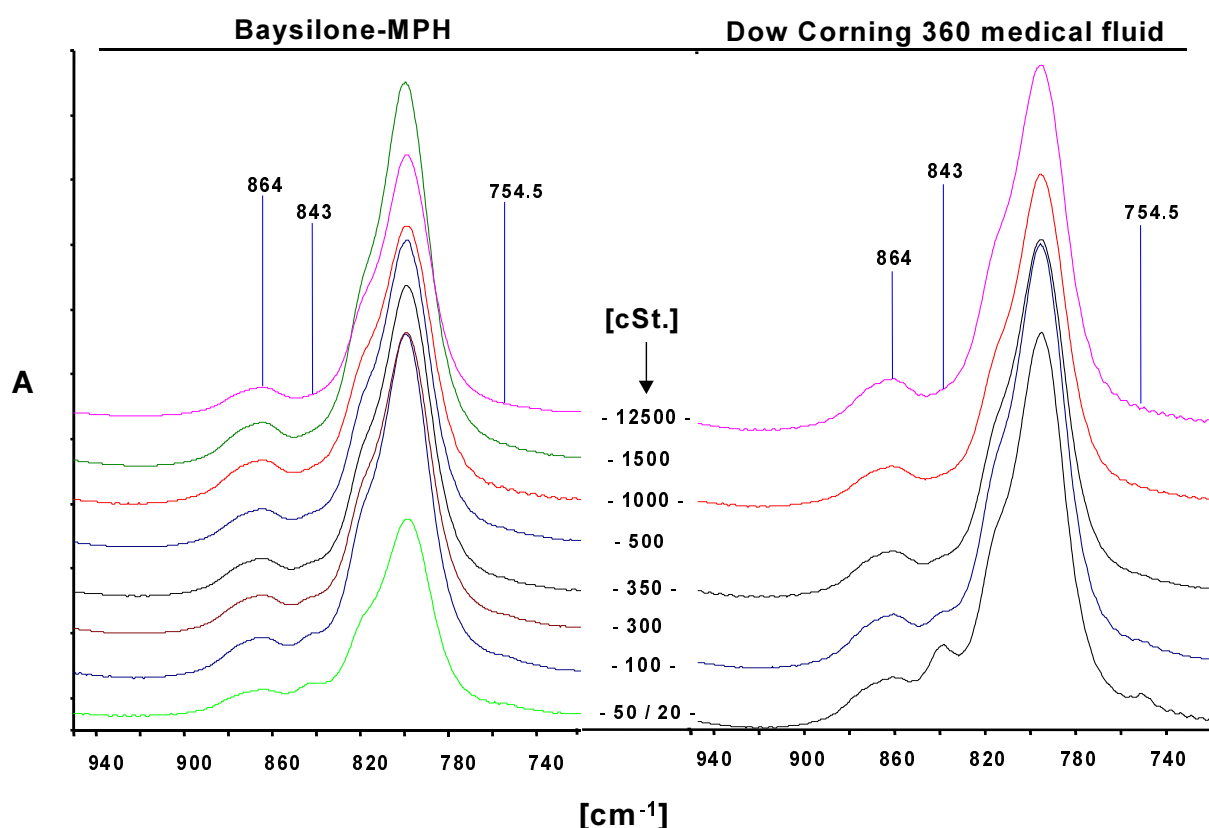


Abb. 78 Spektrenausschnitte $950\text{--}720\text{ cm}^{-1}$ von zwei Silikonöl-Produktreihen
links: Baysilone-MPH; rechts: Dow Corning 360

Die Absorptionsmaxima aller interessierenden Banden wurden aus ASCII-Spektrendateien ausgelesen und die Spektraldaten von je drei Spektrenaufnahmen (20, 40, 60 μl) zusammengefaßt und statistisch ausgewertet.

Bei Betrachtung der Mittelwerte von Intensitätsverhältnissen sind überwiegend keine eindeutigen Tendenzen ersichtlich. Es zeigt sich aber, daß zwei der berechneten Intensitätsverhältnisse eine Korrelation zu ihrer Bezugsgröße Viskosität aufweisen. Diese beiden Wertereihen zeigt Tab. 34.

Die Variationskoeffizienten ($n = 3$) beim Verhältnis $843 : 864\text{ cm}^{-1}$ liegen in der Regel unter 1%, was die geringe Zufälligkeit der Werte unterstreicht. Daneben wurde ersichtlich, daß viele der anderen berechneten Verhältnisse bei dreimaliger Messung starken Schwankungen unterliegen, die sie als Meßparameter ungeeignet erscheinen lassen. Es wird daraus auch

geschlossen, daß sie keine feste Größe für Schwingungsverhältnisse innerhalb des Moleküls darstellen.

Baysilone MPH-										
Viskosität		50	M-100	100	300	350	500	1000	1500	12500
843 : 864 (MW)		1.066	1.027	1.031	0.986	0.962	0.973	0.937	0.925	0.899
843 : 864 (VK)		1.32	0.80	0.89	0.13	0.35	0.36	0.39	0.46	0.72
754.5 : 864 (MW)		0.856	0.827	0.815	0.797	0.798	0.783	0.764	0.750	0.682
754.5 : 864 (VK)		3.34	7.12	3.78	2.02	3.53	1.79	5.01	7.73	12.04

Dow Corning 360										
Viskosität	20		100			350		1000		12500
843 : 864 (MW)	1.220		1.022			0.968		0.945		0.931
843 : 864 (VK)	2.85		0.68			0.18		0.44		0.48
754.5 : 864 (MW)	0.884		0.822			0.831		0.832		0.821
754.5 : 864 (VK)	2.62		3.37			3.54		3.78		2.65

Tab. 34 Mittelwerte der berechneten Absorptionsverhältnisse

13.4.2 Graphische Analyse

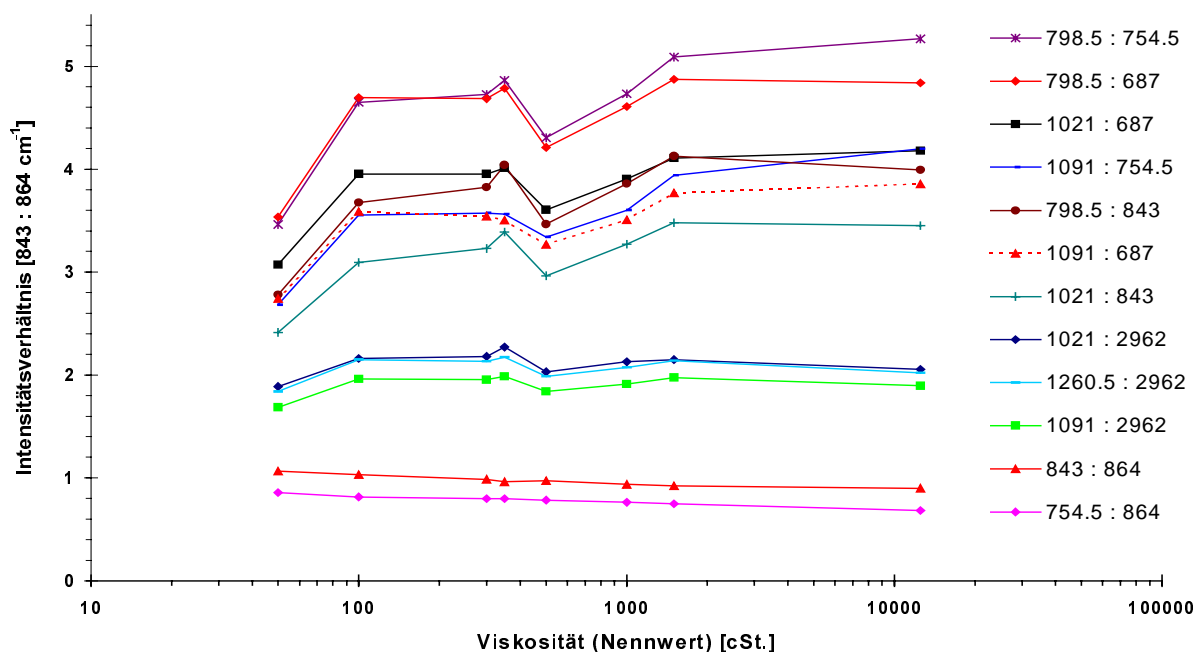


Abb. 79 Peakverhältnisse der Produktreihe Baysilone im Verhältnis zu ihrer Viskosität
Die Legendeneinträge erscheinen in der gleichen vertikalen Reihenfolge wie die Datenreihen am rechten Rand.

Im nächsten Schritt wurden die verdichteten Daten einer graphischen Auswertung unterzogen. Dabei wurden explorativ verschiedenste Maximawerte zueinander ins Verhältnis gesetzt, z.B. auch CH-Valenz- zu Siloxan (Si-O-Si)-Schwingungen, um auch unerwartete Tendenzen beobachten zu können. Abb. 79 zeigt das Ergebnis.

In Abb. 79 dargestellt ist der Verlauf der berechneten Intensitätsverhältnisse in bezug auf die jeweilige Nennviskosität des verwendeten Silikonöls. Die Abszisse wurde logarithmisch skaliert, um eine Entzerrung des Diagramms zu bewirken.

Die beiden untersten Kurven heben sich durch ihren stetig fallenden Verlauf von den übrigen ab. Im hier vorliegenden Diagramm der Baysilone-Produktreihe sieht man einen Abfall, der fast linearen Charakter hat. Dies ist ein Hinweis darauf, daß ein Zusammenhang zwischen dem Logarithmus der Viskosität und deren berechneten Intensitätsverhältnissen besteht.

Aus der Legende ist ersichtlich, daß es sich bei den unteren beiden Graphen um die Werte der in Tab. 34 gezeigten Intensitätsverhältnisse handelt.

Ordnet man den Wellenzahlverhältnissen die Schwingungstypen und zugehörigen Gruppen zu, erkennt man, daß es sich bei den unteren Kurven um das Verhältnis von Schwingungen charakteristischer End- zu mittelständigen Gruppen handelt.

Betrachtet man die einzelnen Kurven näher, können sie noch weitergehend charakterisiert werden.

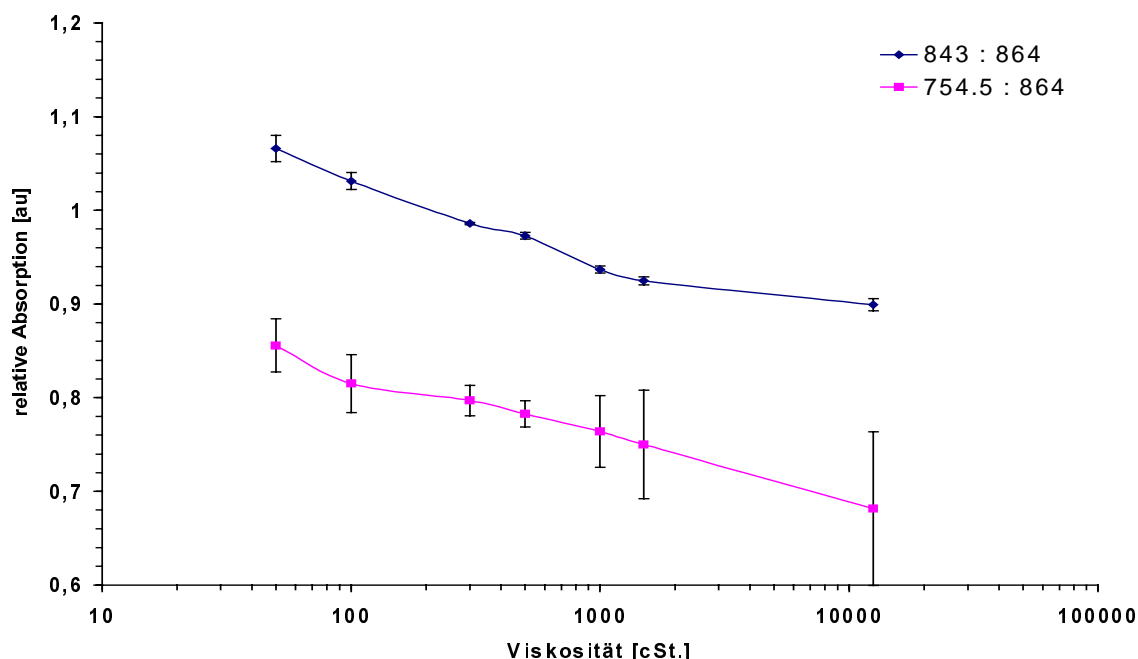


Abb. 80 Intensitätsverhältnis von Rockingschwingungen der $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -Endgruppe ($= 843+754.5 \text{ cm}^{-1}$) zu einer Schwingung der mittelständigen Gruppen $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ($= 864 \text{ cm}^{-1}$) bei Baysilone (ohne 350 cSt.); Fehlerindikator: $\pm \text{SD}$ ($n = 3$)

Sowohl bei den Dow Corning Produkten (nicht dargestellt) als auch bei der Reihe von Bayer-Silikonölen bestätigt sich die fallende Beziehung der relativen Absorption einer Endgruppenschwingung zur mittelständigen Schwingung ($843 : 864 \text{ cm}^{-1}$) des gleichen Typs (obere Kurve).

Während das Verhältnis $843 : 864 \text{ cm}^{-1}$ bei allen Ölen mit hoher Sicherheit bestimmt werden konnte, war das Verhältnis $754.5 : 864 \text{ cm}^{-1}$ wesentlich größeren statistischen Schwan-

kungen unterworfen. Die Meßunsicherheit der unten dargestellten Kurve vergrößert sich mit steigender Viskosität erheblich.

In Abb. 81 werden die Intensitätsparameterkurven von beiden Produktreihen verglichen. Beide zeigen einen kurvenförmiger Abfall.

Man kann erkennen, daß beide Kurven sowohl qualitativ (Form) als auch quantitativ (Ordinatenversatz) sehr ähnlich sind. Dadurch wird die Richtigkeit der bisherigen Annahmen bestätigt.

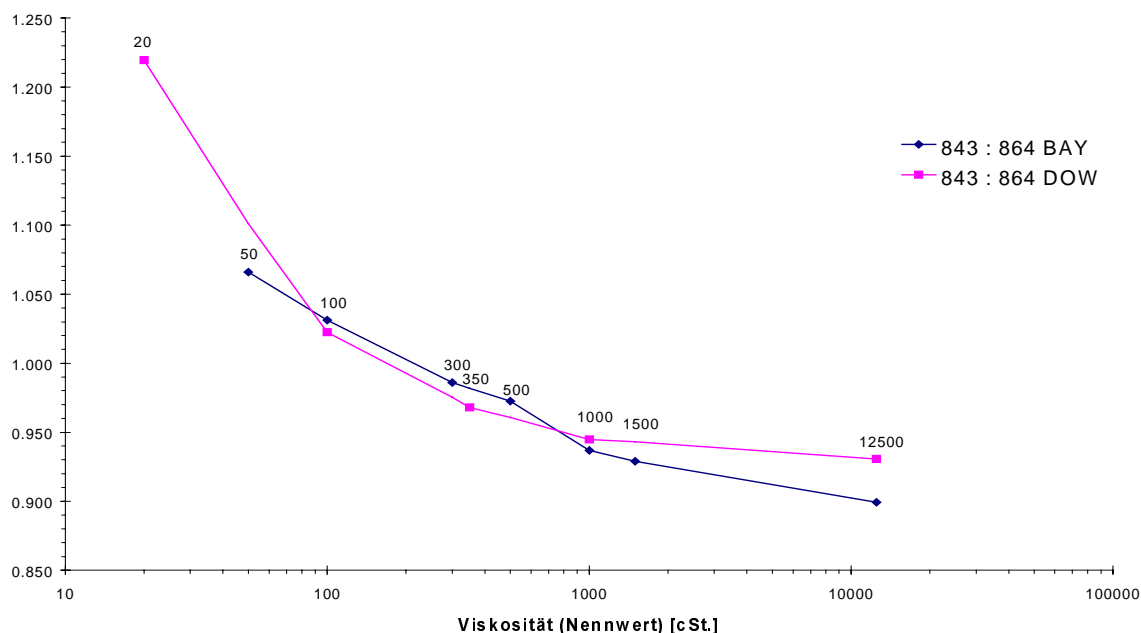


Abb. 81 Vergleich: Endgruppenschwungsverhältnis Dow-Corning : Baysilone

13.4.3 Peakintensitätsanalyse bei eingebranntem Silikonöl

Das Silikonöl für diese Analyse wurde nach dem oben beschriebenen Verfahren 13.3.4.3 aus den entsprechenden Glasbehältnissen extrahiert und auf ein definiertes Endvolumen reduziert. Die Aufnahme der Spektren und die rechnerische und graphische Analyse wurden unter identischen Bedingungen wie bei den Untersuchungen an reinen Silikonölen durchgeführt. Die berechneten Ergebnisse der beiden Intensitätsparameter werden in Abb. 82 graphisch dargestellt.

Die Standardabweichungen (SD) der Proben 1-3 bzw. 1-4 stellen die Präzision der jeweiligen dreifachen Bestimmung einer Probe dar. Die Standardabweichung in den Mittelwertsäulen zeigt die Präzision der Probenaufarbeitung. Die Werte von jeweils < 0.5% zeigen die Wiederholbarkeit der Bestimmung des Intensitätsparameters bei mehreren parallel erfolgenden Analysen.

Es ist evident, daß das Endgruppenintensitätsverhältnis 843 : 864 cm^{-1} bei Aufarbeitung von zwei Silikonölen der Ausgangsviskositäten 100 cSt. (Abb. 82 links) und 350 cSt. (Abb. 82 rechts) aus einbrennsilikonisierten Glasbehältnissen mit hoher Präzision bestimmbar ist.

Der Befund aus der Analyse von Silikonölausgangsprodukten wird bestätigt: Das Peakverhältnis $754.5 : 864 \text{ cm}^{-1}$ unterliegt auch hier großen Schwankungen bei der Bestimmung und zwar sowohl intra- als auch interindividuell, wie die jeweils am rechten Rand dargestellten Mittelwerte aus 3 bzw. 4 Aufarbeitungen zeigen.

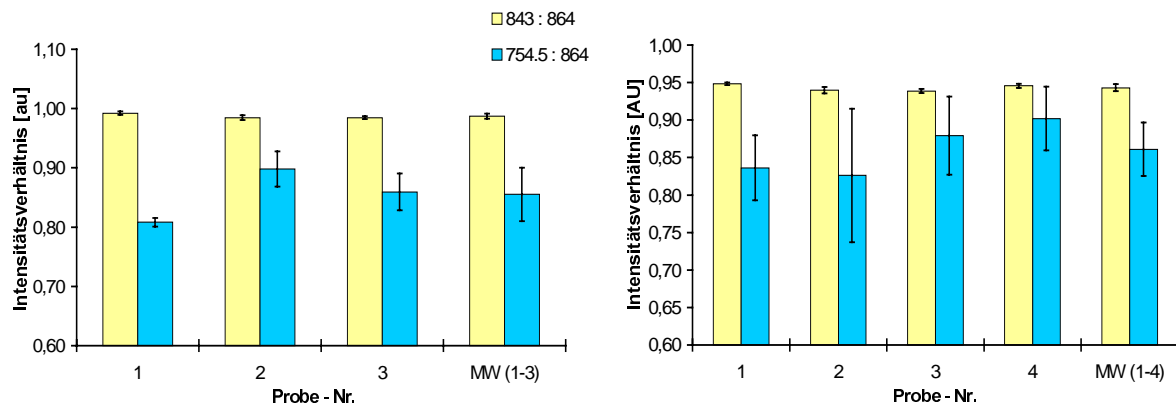


Abb. 82 Intensitätsverhältnisse $843 : 864 + 754.5 : 864 \text{ cm}^{-1}$ bei eingebranntem Silikonöl

Es kann daraus geschlossen werden, daß das Peakverhältnis $843 : 864 \text{ cm}^{-1}$ tatsächliche Verhältnisse widerspiegelt und auch zur Analyse von Silikonölen unbekannter Viskosität bzw. unbekannten Molekulargewichtes dienen kann. Der Intensitätsparameter $754.5 : 864 \text{ cm}^{-1}$ wird nicht mit ausreichender Genauigkeit bestimmt und daher für weitergehende Analysen nicht verwendet.

13.4.4 Abschätzung von Viskositätswerten eingebrannter Silikonöle

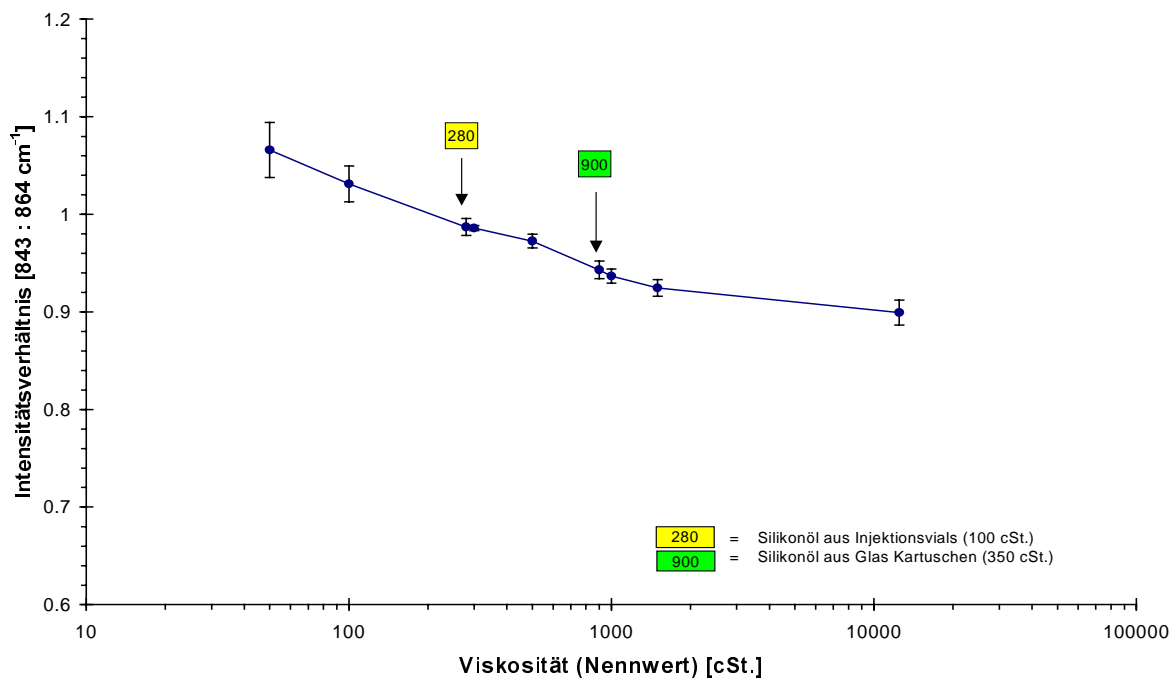


Abb. 83 Abschätzung von Viskositätswerten eingebrannter Silikonöle im Baysilone-System (Fehlerindikator = $\pm 2 \times \text{SD}$; $n = 3$)

Eine Viskositätsmessung mit den klassischen Methoden der Kapillar- und Rotationsviskosimetrie kann auf Grund der sehr geringen Mengen des durch Extraktion zur Verfügung stehenden Silikonöls nicht durchgeführt werden. Deswegen wird hier ein Versuch der Abschätzung über die spektralen Daten vorgestellt.

Zur Abschätzung wurden die oben dargestellten Mittelwerte aus den Probenaufarbeitungen in die Diagramme der jeweiligen Produktreihen eingeordnet und der Betrag ihrer Viskosität daraus abgeschätzt.

Abb. 83 zeigt das Maximaverhältnis $843 : 864 \text{ cm}^{-1}$ der aus Behältnissen extrahierten Silikonöle eingeordnet in die aus den Reinsilikonölen der Baysilone-Produktreihe erhaltene interpolierte Kurve. Die dabei abgeschätzten Viskositätswerte sind den farbigen Kästchen zu entnehmen.

Aus dieser Abbildung ergibt sich, daß das Silikonöl mit der Ausgangsviskosität 100 cSt., welches zur Silikonisierung von Injektionsflaschen eingesetzt wurde, nun eine Viskosität von ca. 280 cSt. aufweist. Der Wert des bei der Kartuschensilikonisierung eingesetzten Öls hat sich demnach von 350 auf ca. 900 cSt. erhöht.

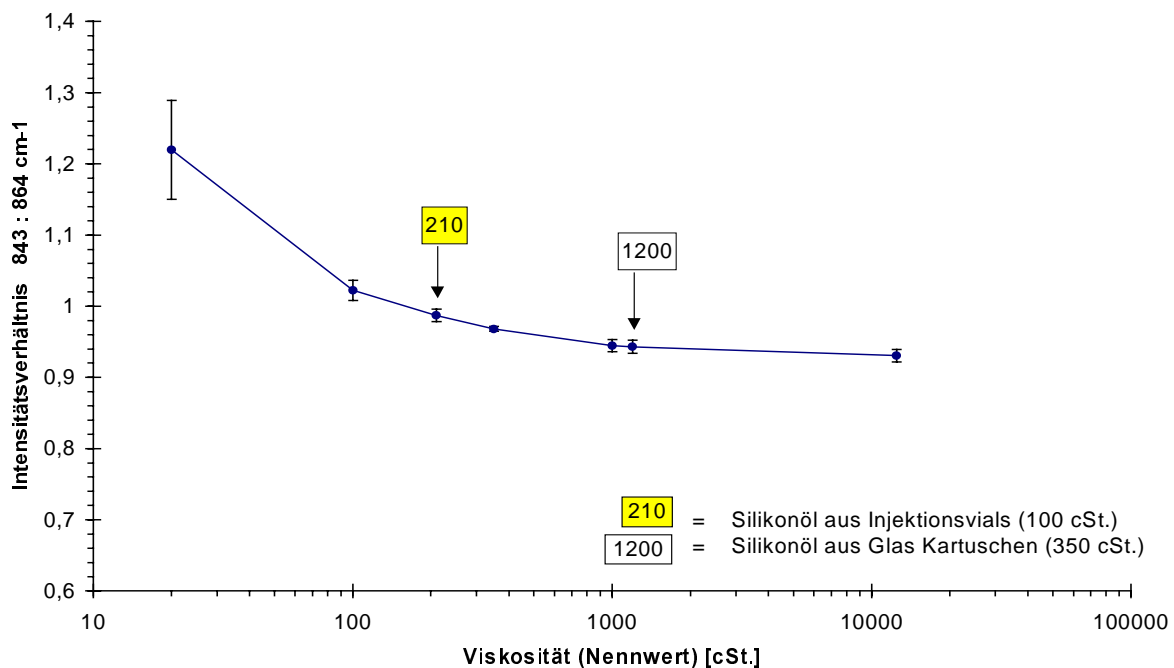


Abb. 84 Abschätzung von Viskositätswerten eingebrannter Silikonöle im Dow-Corning-System (Fehlerindikator = $\pm 2 \times \text{SD}$; $n = 3$)

Ordnet man die Werte in die aus Dow-Corning Produkten erhaltene Reihe (Abb. 84) ein, erhält man für das niederviskose Öl einen geschätzten Anstieg von 100 auf 210 cSt. und für das höherviskose Öl von 350 auf 1200 cSt.

Bezieht man den Unterschied im Verlauf der Kurven für die zwei Produktreihen mit ein, so ist es sinnvoll, die Veränderungen des Silikonöls an den Werten seiner jeweiligen Produktkurve zu messen.

Daher sind folgende Ergebnisse am wahrscheinlichsten:

- Erhöhung der Viskosität des Baysilone-Öls von 100 cSt. auf 280 cSt.
- Erhöhung der Viskosität des Dow Corning-Öls von 350 cSt. auf 1200 cSt.

Diese Resultate ergeben einen plausiblen Zusammenhang. Einerseits wird deutlich, daß das zur Auswertung herangezogene Wellenzahlenverhältnis $843 : 864 \text{ cm}^{-1}$ einen sinnvollen Parameter darstellt, der als Maß für die mittlere Kettenlänge eines Polydimethylsiloxans dienen kann. Andererseits entspricht auch der abgeschätzte Anstieg der Viskosität der Vorstellung über die Veränderung von Silikonöl bei der Einbrennsilikonisierung.

Der Grund für den Anstieg der Viskosität ist darin zu sehen, daß durch das Verdampfen von niedermolekularen Siloxanen die Verteilung des Polydimethylsiloxans zu höheren Molekulargewichtsmitteln verschoben wird (11.4). Dokumentiert wird dies durch den Anstieg der Viskositätszahl, welche hierbei auch Kettenlängenverhältnisse widerspiegelt.

13.4.5 Strukturanalytische Betrachtungen im Spektrum eingebrannter Silikonöle

Die Spektren der aus silikonisierten Behältnissen wiedergewonnenen Silikonöle wurden neben ihrer Endgruppenanalyse auch einer Strukturbetrachtung unterzogen.

Folgende Veränderungen des linearen Polydimethylsiloxans unter den Bedingungen der Heißluftbehandlung während der Einbrennsilikonisierung sind vorstellbar:

- Verzweigungen über Siloxanbrücken $(\text{RO})_2\text{SiCH}_3\text{-O-SiCH}_3(\text{OR})_2\text{-}(-\text{CH}_4)$
- Vernetzungen $(\text{RO})_3\text{Si-O-Si(OR)}_3\text{-}(-\text{CH}_4)$
- Verzweigungen über Methylenbrücken $(\text{RO})_2\text{SiCH}_3\text{-CH}_2\text{-SiCH}_3(\text{RO})_2$
- Hydrolysen $(\text{RO})\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{-OH}$

Auf Grund dieser theoretisch möglichen Reaktionen wurde nach dem Auftreten von Schwingungen gesucht, die neuen Strukturelementen zugeordnet werden können.

Abb. 85 zeigt als Beispiel das IR-Spektrum eines eingebrannten Silikonöls (Baysilone-MPH-100) aus einem Glaszylinder nach Einbrennsilikonisierung zusammen mit den Spektren eines stark verzweigten Silikonpolymers (Polymethylsilsesquioxan bzw. Silikonharz) und eines unbehandelten Silikonöls im Bereich zwischen 1500 und 400 cm^{-1} .

Eine Siloxanverzweigung kann durch die typische Bande der trifunktionellen Gruppierung bei $1105\text{--}1110 \text{ cm}^{-1}$ [209,214] erkannt werden. Als weiteres Element könnte eine Bande oder Schulter bei 1072 cm^{-1} auftreten. Im Spektrum des hitzebehandelten Silikonöls sind diese Strukturelemente nicht zu identifizieren.

Verzweigungen über Methylengruppierungen müßten Banden im Bereich von 1360 cm^{-1} [214] und Veränderungen der C-H Valenzschwingungen zwischen 2850 und 3000 cm^{-1} hervorrufen. Banden, die diesen Wellenzahlen zugeordnet werden könnten, sind im Spektrum nicht vorhanden. Auch im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum der eingebrannten Silikonöle sind nach Abzug von Blindprobenspektren keine CH_2 -Elemente auffindbar (15.4.3).

Die für Silanolgruppen (und Wasser) typische breite Absorptionsbande bei 3500 cm^{-1} [214] ist im Spektrum nicht zu erkennen (nicht dargestellt). Daher ist das Vorhandensein einer solchen Struktur auszuschließen.

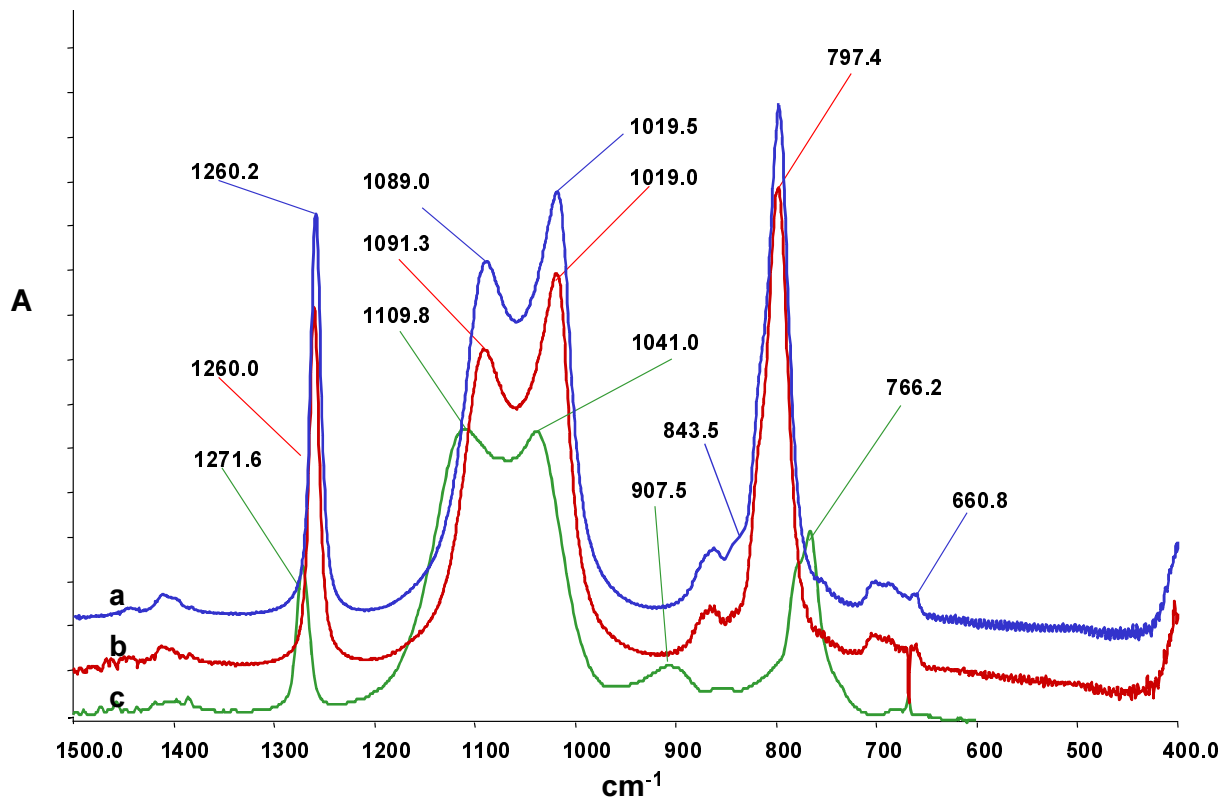


Abb. 85 Spektrum eines Baysilone Siliconöls vor und nach Einbrennen
a) PDMS, 100 cSt., unbehandelt; b) PDMS, 100 cSt. eingebrannt;
c) Polymethylsilsesquioxan Siliconharz;

Aus den vorliegenden Daten wird geschlossen, daß keine chemischen Veränderungen des Siliconöls im Sinne der vorangestellten Theorien stattgefunden haben. Bei dem hitzebehandelten, aus Behältnissen extrahierten Siliconöl handelt es sich also nach wie vor um lineares Polydimethylsiloxan. Wenn Veränderungen durch Oxidation eingetreten sind, dann sind sie so gering, daß sie durch IR-Spektroskopie nicht detektiert werden können. Dabei muß jedoch bedacht werden, daß eine Veränderung im Bereich von 5-10% der ursprünglichen Substanzmenge durch IR-Spektroskopie möglicherweise nicht zu erkennen ist.

Eine Veränderung in der Molekulargewichtsverteilung des Polymeren hat jedoch stattgefunden, wie man an der Schwingung bei 843 cm^{-1} erkennen kann (siehe dazu auch 11.4). Veränderungen im Spektrum von eingebrannten Siliconölen könnten auch von Resten nicht verbrannter Hilfsstoffe aus den zur Silikonisierung eingesetzten Siliconölemulsionen stammen. In Betracht kämen hier Reste von Emulgatoren oder Konservierungsstoffen, die zu ca. 0.05% in der Emulsion enthalten sind. Solche Stoffe ließen sich mit geeigneten Methoden aber nicht nachweisen (siehe 15.6).

13.5 ERGEBNISSE UND DISKUSSION TEIL 2: RELATION ZU MITTLEREN MOLEKULARGEWICHTEN

Zur Überprüfung und Erweiterung der im ersten Teil gewonnenen Ergebnisse wurden die gleichen Analysen unter leicht veränderten Bedingungen erneut durchgeführt.

Nach dem Befund der prinzipiellen Tauglichkeit einer Polymer-Analyse über relative Absorption in IR-Spektren sollte geprüft werden, inwieweit diese Methodik für genauere Differenzierungen und zur Korrelation mit mittleren Molekulargewichten geeignet ist.

Nach Spektrenaufnahme und –transformation wurde jeweils nur noch der Parameter des Bandenverhältnisses $843 : 864 \text{ cm}^{-1}$ berechnet.

Die Spektraldaten der in drei Konzentrationen (= 5, 10, und 15 mg/ml) vermessenen Silikonöle wurden zusammengefaßt und statistisch ausgewertet. Das Intensitätsverhältnis zeigt hierbei wieder den erwarteten abfallenden Verlauf mit steigender Viskosität (Tab. 33). Die zu den Werten gehörenden Variationskoeffizienten sind Teil 1 entsprechend für dieses Verhältnis gering.

Baysilone MPH										
		50	M-100	100	300	350	500	1000	1500	12500
843 : 864 (MW)		1.344	1.167	1.145	1.032	1.026	0.961	0.912	0.896	0.851
843 : 864 (VK)		0.40	0.60	0.37	0.45	0.36	0.64	0.16	0.56	0.72
Dow Corning 360										
	20		100			350		1000		12500
843 : 864 (MW)	1.676		1.106			0.961		0.906		0.849
843 : 864 (VK)	0.13		0.46			0.23		0.29		1.33

Tab. 35 Mittelwerte der IR-Absorptionsverhältnisse für Silikonöle in Lösung

In die sich anschließende Auswertung wurden nun mittlere Molekulargewichte (Tab. 36) derselben Produkte einbezogen, um neben der Viskosität einen weiteren Bezugswert zu erhalten.

Die Daten wurden mittels GPC (SEC) bestimmt (siehe Tab. 21).

Baysilone MPH		50	M-100	100	300	350	500	1000	1500	12500
Mn [g/mol]		1950	5450	5950	9400	12100	12300	18000	20100	33900
Mw [g/mol]		2550	8900	8800	18250	18100	22850	29250	37500	68500
Mpeak [g/mol]		4110	6940	7700	16270	16510	20760	28090	35370	49710
Dow Corning 360	20		100			350		1000		12500
Mn [g/mol]	1950		6300			12700		16550		52500
Mw [g/mol]	2550		8500			19750		37800		74150
Mpeak [g/mol]	1820		7250			18250		27100		61050

Tab. 36 Molekulargewichtsmittel der in Teil II untersuchten Silikonöle

Neben den üblichen Molekulargewichts-Parametern Zahlen und Gewichtsmittel ($M_n + M_w$) wurde auch das peak-Molekulargewicht als Maximum der jeweiligen differentiellen Verteilungskurve bestimmt.

13.5.1 Graphische Auswertung

Trägt man statt der Viskosität nun die mit GPC bestimmten mittleren Molekulargewichte auf, verbessert sich das Korrelationsergebnis deutlich.

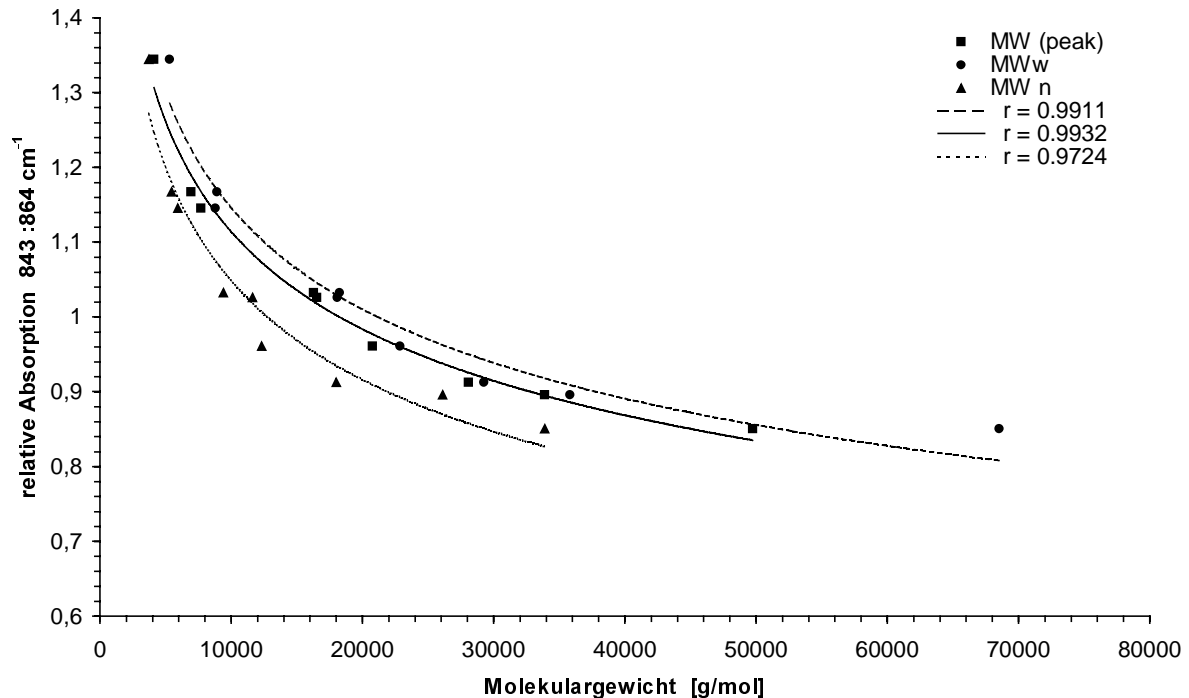


Abb. 86 relative Endgruppenabsorption der Baysilone-Reihe im Verhältnis zum peak-, zahlen- und gewichtsmittleren Molekulargewicht

Die beste Korrelation liefert bei diesem Vergleich der Bezug zum peak-Molekulargewicht aus den mit Größenausschlußchromatographie bestimmten Molekulargewichts-Verteilungen. Das peak-MW repräsentiert das Molekulargewicht der prozentual größten Fraktion eines Polymeren.

Schließt man die Werte des hochviskosen 12500 cSt.-Öles aus, ergibt auch die Korrelation zum Gewichtsmittel einen besseren Wert ($r = 0.9911$).

Bei Bezugnahme auf das zahlenmittlere Molekulargewicht erhält man kaum eine Übereinstimmung. Der Grund dafür ist, daß die Zahlenmittel bei der SEC-Analyse aus den analytisch bestimmten Gewichtsmitteln errechnet wurden und daher unsicherer sind.

Es zeigt sich, daß die Bezugnahme auf Zahlen- bzw. Gewichtsmittel bei dieser Form der Molekulargewichtsbestimmung ungünstiger ist als die Korrelation zum peak-MW. Speziell bei unsymmetrischen Verteilungen verschieben sich diese rechnerischen Mittelwerte, während das Maximum der Verteilungskurve sich kaum verändert. Dennoch kann eine Bezugnahme auf peak-Mittel nur mit Polymeren einer symmetrischen Verteilung durchgeführt werden, da sich die relative Absorption bei schiefen Verteilungen mit gleichem peak-Gewicht auch ändert. Die Auswertungen belegen, daß weniger die Polydispersität als vielmehr die Form der Verteilungskurven die Korrelation beeinflusst.

Werden die relativen Absorptionen im Bezug auf das Molekulargewicht aus beiden Produktreihen zusammen dargestellt, wird sichtbar, daß die Korrelation nicht produktabhängig ist. Die Daten entstammen einer Grundgesamtheit. Bei Bezugnahme auf die Viskosität erhielt man hierbei stärker abweichende Ergebnisse.

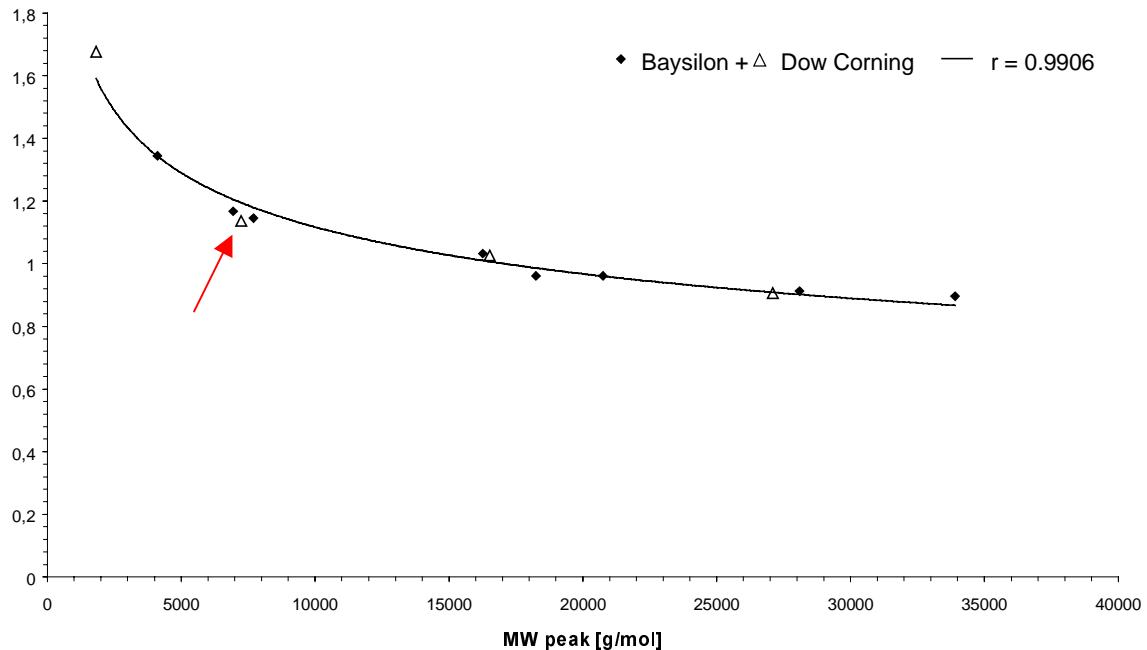


Abb. 87 relative Absorption von Dow Corning und Bayer-Produkten bezogen auf ihr peak-Molekulargewicht

Die voranstehende Auswertung zeigt, daß mittels des Endgruppenintensitätsparameters in einem gewissen Bereich Molekulargewichte von Polydimethylsiloxanen abgeschätzt werden können. Bei der Erstellung solcher Bezugskurven können die Werte des Silikonöls mit 12500 cSt. nicht einbezogen werden, da die Bestimmung der relativen Absorption bei den hochviskosen Qualitäten falsche Werte liefert. Bei diesen Ölen wird die sehr schwache Schwingung der Endgruppe bei 843 cm^{-1} vollständig von der sehr starken Si-C-Valenzschwingungsbande überdeckt. Eine Verbesserung kann möglicherweise durch rechnerische Dekonvolution der entsprechenden Banden erreicht werden, die allerdings den Aufwand der Bestimmung wesentlich erhöht. Eine von Kauppinen [217] entwickelte Methode dieser Art ("fourier self deconvolution") wurde von Lipp [215] zur Kettenlängenanalyse bei PDMS eingesetzt.

Nach den vorstehenden Ergebnissen ist es möglich, mit der FTIR-Methode ohne Auflösung überlappender Banden Molekulargewichte von Silikonölen mit einer der oben dargestellten "Eichkurven" abzuschätzen. Allerdings muß mit einem Fehler von $\pm 2000\text{ g/mol}$ gerechnet werden. So würde z. B. der Wert des Silikonöls Baysilone MPH-100 (Pfeil in Abb. 86) gemessen an der Kurve ca. 9500 statt 7500 g/mol betragen.

Die Abschätzung ist bis in einen Bereich von ca. 30000 g/mol (peak-Mittel) bzw. 35000 g/mol (Gewichtsmittel) möglich. Die genannten Mittelwerte entsprechen dabei einem Polymerisationsgrad von ca. 400 bzw. 470 Wiederholungseinheiten (74 amu/ Wiederholungs-

einheit $\text{SiO}(\text{CH}_3)_2$). Eine Bewertung von Verteilungsparametern, wie der Polydispersität, ist auf diese Weise nicht möglich.

13.5.2 Peakintensitätsanalyse bei eingebranntem Silikonöl

Als Proben für diesen Abschnitt wurden dieselben Lösungen vermessen, die für die GPC Molekulargewichtsbestimmung angefertigt worden waren, um eine direkte Vergleichbarkeit zu erhalten. Beim eingebrannten Silikonöl aus Kartuschen–Glaszylindern wurde nur der Gesamtextrakt vermessen.

Die Aufnahme der Spektren und die rechnerische und graphische Analyse wurden unter identischen Bedingungen durchgeführt wie die Untersuchungen an reinen Silikonölen.

Berechnet wurde die relative Absorption der jeweiligen Silikonölbänder bei $843 : 864 \text{ cm}^{-1}$.

Probe	relative Absorption $843 : 864 \text{ cm}^{-1}(\text{MW})$	SD	VK
MW (EV1-3)	1.054	0.0045	0.43
Baysilone-MPH-100	1.145	0.0042	0.37
MW (K31+32)	0.924	0.0059	0.64
Dow Corning 350 cSt.	0.960	0,0022	0,23

Tab. 37 Peakintensitätsverhältnisse bei eingebranntem Silikonöl
EV = Extrakt aus Injektionsvial; K = Extrakt aus Kartusche
(K11-12: 1. Extraktstufe // K31-32: Gesamtextrakt)

Die absoluten (SD) und relativen (VK) Standardabweichungen in Spalte 2 und 3 stellen die Präzision der Methode dar. Die Werte bis maximal 0.64% zeigen die Wiederholbarkeit der Bestimmung des Intensitätsparameters bei mehreren parallel erfolgenden Analysen.

In Tab. 37 sind auch die Werte vergleichbarer Reinsilikonöle dargestellt. Aus dem Vergleich geht hervor, daß sich die relative Absorption bei den beiden eingebrannten Ölen jeweils erniedrigt hat.

Der Abfall gegenüber den Werten der Ausgangsprodukte bei beiden eingebrannten Silikonölen spricht für einen Anstieg des Molekulargewichtes (und der Viskosität).

13.5.3 Abschätzung von Molekulargewichten über ihre relative Absorption

Zur Abschätzung wurden die oben dargestellten Mittelwerte aus den jeweiligen Probenaufarbeitungen für y in die Formeln der in Abb. 86 gezeigten Regressionsfunktionen für M_{peak} , M_w und M_n und der Standardfunktion aus Abb. 86 eingesetzt.

$$\begin{array}{ll}
 M_{\text{peak}} & : \quad y = 6,5 x^{-0,1093} \\
 M_w & : \quad y = 6,1 x^{-0,1807} \\
 M_n & : \quad y = 12,4 x^{-0,2703}
 \end{array}$$

Dabei erhält man die in Tab. 38 enthaltenen Daten (Einzel- und Mittelwerte). Unter den jeweiligen Werten eingebrannter Silikonöle sind die mit GPC bestimmten Molekulargewichte derselben Proben dargestellt.

Es fällt auf, daß über die Korrelationsfunktionen kaum mit den GPC-Daten annähernd übereinstimmende Werte gewonnen werden können. Die Werte liegen meistens deutlich zu hoch. Die beste Übereinstimmung zeigt sich hier beim Zahlenmittel.

Der Grund für die schlechte Korrelation ist in der Asymmetrie der Verteilungen von eingebrannten Silikonölen zu suchen. Durch die Verdampfung von kürzerkettigen Fraktionen entsteht eine Lücke in der zuvor symmetrischen Verteilungskurve (siehe 11.4.4.3).

Probe	MW _{peak} (r.A.)	MW _w (r.A.)	MW _n (r.A.)
EV 1	13530	15490	9060
EV 2	14030	16100	9300
EV 3	14100	16190	9330
MW EV 1-3 (r.A.)	13890	15930	9230
MW EV 1-3 (GPC)	7730	10725	8225
K 31	28520	33980	15320
K 32	27190	32310	14810
MW K31-K32 (r.A.)	27860	33145	15065
MW K31-K32(GPC)	19040	21125	16750

Tab. 38 Abschätzung von Molekulargewichten eingebrannter Silikonöle im Baysilone-System
r.A. = relative Absorption; alle Molekulargewichte in [g/mol]

Dabei werden vor allem die Siloxane entfernt, die bei relativ hohen Anteilen an Endgruppen besonders zur Höhe des Endgruppenintensitätsverhältnisses beitragen. Die Auswirkung auf das Zahlenmittel ist somit am stärksten und wird deswegen auch über die relative Absorption am besten ermittelt. Die Lage der anderen Molekulargewichtsmittel verschiebt sich aber nicht so stark, wie dies aus dem Abfall der relativen Absorption im graphischen System errechnet wird (Vergleiche Werte in Tab. 21 und Tab. 25).

Probe	MW _w	MW _n
EV 1-3 (relative Absorption im DC-System)	12000	8500
EV 1-3 (relative Absorption im Bay-System)	16000	8500
EV 1-3 (GPC)	10800	8500
K3 (relative Absorption im DC-System)	24000	15000
K3 (relative Absorption im Bay-System)	27500	16000
K3 (GPC)	21100	16800

Tab. 39 Zahlen- und Gewichtsmittel eingebrannter Silikonöle

Zur Molekulargewichtsanalyse der eingebrannten Silikonöle über Regressionskurven eignet sich die Technik wenig, da sie optimalerweise symmetrische, normalverteilte PDMS-Verteilungen erfordert. Die relative Absorption wird durch den Gehalt an niedermolekularen Siloxanen stark beeinflusst.

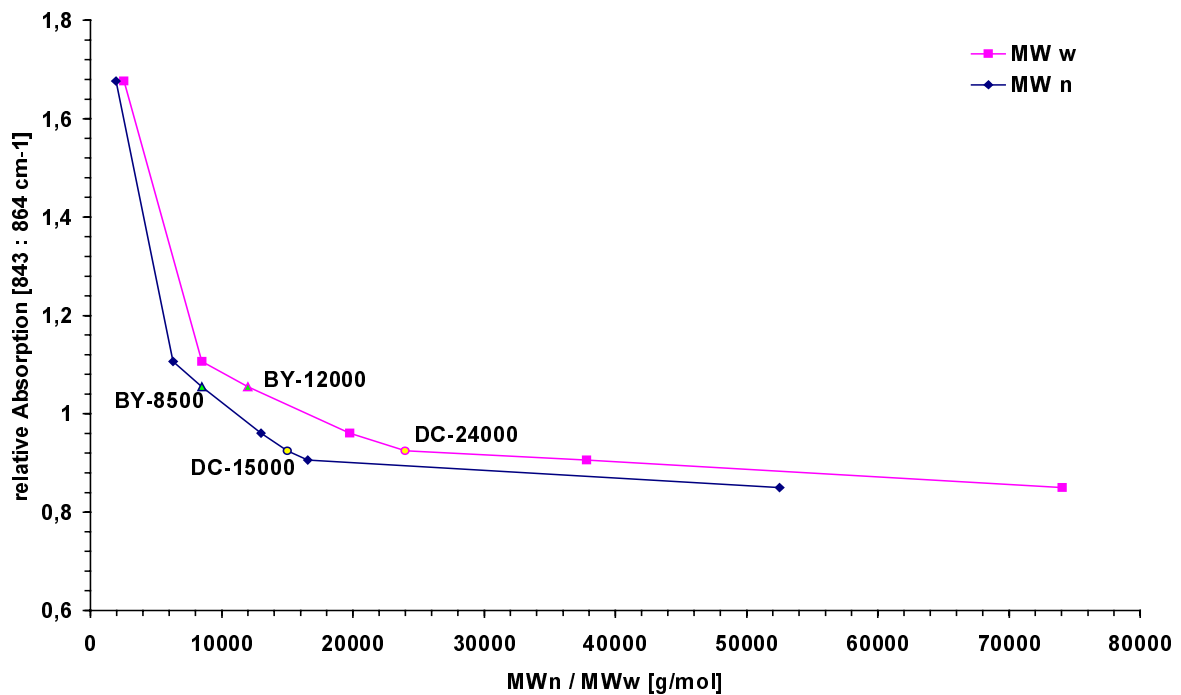


Abb. 88 Abschätzung von Molekulargewichten eingebrannter Silikonöle im Dow Corning-System

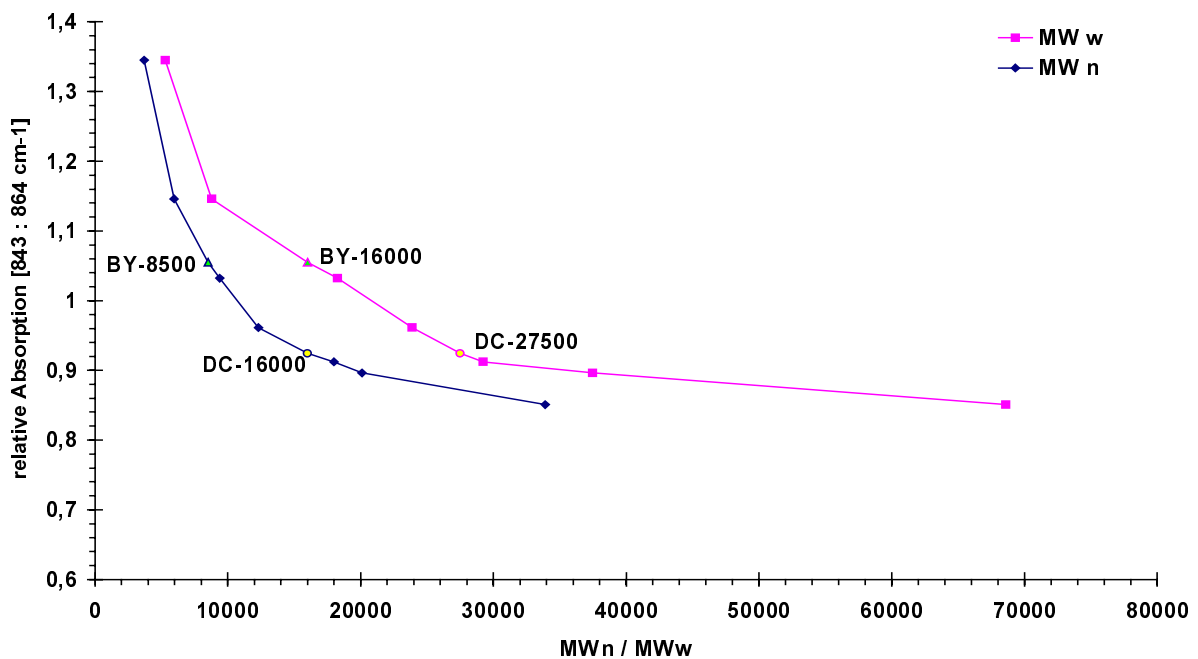


Abb. 89 Abschätzung von Molekulargewichten eingebrannter Silikonöle im Baysilone-System

Ordnet man die Werte in durch einfache Interpolation erhaltene Molekulargewichts-Absorptionskurven analog der Viskositätsabschätzung ein, erhält man ein ähnliches Bild. Abb. 88 zeigt die interpolierten Kurven der Dow Corning Silikonöle, Abb. 89 die der analogen

Baysilone-Reihe. Neben gut bestimmten Zahlenmitteln werden die Gewichtsmittel immer überbetont.

Für die Zahlenmittel erhält man aus den Baysilone-Kurven für beide eingebrannten Silikonöle sehr gut übereinstimmende Daten, nicht aber bei den Gewichtsmitteln, die zu hoch ausfallen. Bei Betrachtung der Mw-Kurve stellt man fest, daß der Verlauf im mittleren Bereich nicht bogenförmig ist. Verursacht wird die Streckung durch die sehr breiten MW-Verteilungskurven der Silikonöle MPH-300 und MPH-500 (siehe Abb. 60). Wie im zugehörigen Abschnitt festgestellt, bestehen diese Polymeren wahrscheinlich aus Abmischungen. Bei gedachtem parallelen Verlauf zur Zahlenmittelkurve würde man ebenfalls gut übereinstimmende Werte erhalten. Diese Tatsache zeigt erneut, wie stark die relative Endgruppenabsorption durch die Verteilungseigenschaften beeinflusst wird.

13.6 ZUSAMMENFASSUNG UND BEWERTUNG

In der vorstehenden Analyse wurde eine Korrelation zwischen Intensitätsverhältnissen einzelner Absorptionsbanden im Infrarot-Spektrum von Polydimethylsiloxanen und ihrer Viskosität bzw. ihren Kettenlängen hergestellt.

Hierfür eignen sich die Intensitäten der asymmetrischen Methylrockingschwingungen der $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe in der Siloxankette und der $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -Endgruppe ($= 843 : 864 \text{ cm}^{-1}$).

Das Verhältnis Endgruppe : Mittelgruppe sinkt dabei mit wachsender Viskosität.

Bandenintensitätsverhältnisse von Si-C-Valenzschwingungen von Mittel- und Endgruppen erwiesen sich als statistisch zu unsicher und damit nicht auswertbar. Weitere Intensitätsverhältnisse, in die auch Siloxan (Si-O-Si)- und C-H-Schwingungen miteinbezogen wurden, zeigten keine auswertbaren Zusammenhänge bezüglich der Viskosität.

Die Spektren der verschiedenviskosen Silikonöle sehen fast identisch aus, die charakteristischen Endgruppenschwingungen sind bei niederviskosen Ölen deutlich, bei hochviskosen nicht mehr zu erkennen. Eine Analyse dieser Absorptionen kann aber trotz der Tatsache durchgeführt werden, daß die Schwingung der Endgruppe bei höhermolekularen Silikonölen im IR-Spektrum optisch kaum mehr differenzierbar ist.

Ein Grund für die Zuhilfenahme der Viskosität als Vergleichsparameter war, abschätzen zu können, inwieweit sich diese durch das Einbrennen des Silikonöls aus wäßriger Emulsion bei hohen Temperaturen verändert. Die Ergebnisse zeigen, daß ein Viskositätsanstieg stattfindet. Der geschätzte Wert zwischen 900 und 1200 cSt. liegt damit im Bereich der vom Arzneibuch geforderten Mindestviskosität von 1000 cSt.

Die Unterschiede im Verlauf der Endgruppenintensitätskurve zwischen beiden Produktreihen belegen, daß die Viskosität keineswegs als absolutes Maß für molekulare Verhältnisse herangezogen werden kann. Grundsätzliche Ähnlichkeiten der Kurven von Dow-Corning und Baysilone belegen die Richtigkeit des Modells.

Im zweiten Abschnitt wurde für verschiedene Polydimethylsiloxane eine Korrelation zwischen Intensitätsverhältnissen der Absorption einer Endgruppe zu einer mittelständigen Gruppe und ihrem Molekulargewicht hergestellt. Dabei wurden drei verschiedene Molekulargewichts-

mittel als Bezugspunkte geprüft, die mit GPC für dieselben Produkte bestimmt worden waren. Die Erstellung von Korrelationsfunktionen bei allen Mittelwerten ist möglich und führte im Fall von handelsüblichen Methyl-Silikonölen mit Bezug auf das peak-Molekulargewicht zu den besten Ergebnissen. Die Funktion kann dabei unabhängig von der Produktherkunft erfolgen.

Setzt man eine symmetrische, eng verteilte Molekulargewichtskurve voraus, ergibt sich über exponentielle Regressionsfunktionen eine brauchbare Beziehung der relativen Absorption zu mittleren Molekulargewichten, über die eine Abschätzung bei unbekannten Produkten möglich ist (nicht beim Zahlenmittel). Diese reicht in einen Bereich von maximal ca. 30000 g/mol entsprechend einer Viskosität von 1000 cSt. Mit Fehlern von ± 2000 g/mol ist dabei zu rechnen.

Bei höherviskosen Ölen, im Beispiel 12500 cSt., verschlechtert sich das Korrelationsergebnis. Der Wert der relativen Absorption wird bei diesen Produkten durch die spektrale Bandenüberlappung zu stark abweichend bestimmt.

Zu bedenken ist, daß die Verteilungseigenschaften der polymeren Siliconöle wesentlich die Höhe der relativen Absorption $843 : 864 \text{ cm}^{-1}$ mitbestimmen. Bei besonders breit verteilten Molekulargewichten konnte beobachtet werden, daß das Intensitätsverhältnis zu hoch ausfällt und damit die Bezugskurve negativ verändert.

Durch Asymmetrie von molekularen Verteilungen wird der Intensitätsparameter ebenfalls falsch wiedergegeben. Bei der Bestimmung der relativen Absorption bei eingebrannten Siliconölen und Berechnung von Molekulargewichtsdaten aus diesem Wert ergab sich nur beim Zahlenmittel eine annähernde Übereinstimmung mit den SEC-Molekulargewichtsdaten derselben Lösungen. Diese Übereinstimmung ist angesichts der schlechten Korrelation bei der Bezugskurve als zufällig anzusehen.

Ordnet man die relativen Absorptionswerte von unbekannten Siliconölen wie von eingebrannten Proben in einfache Interpolationskurven aus bekannten PDMS-Standards ein, ergeben sich bessere Werte als über die Regressionsfunktionen. In diesem Fall wurden ebenfalls gute Zahlenmittel bestimmt. Als Begründung dafür wurde der Verlust von niedermolekularen Substanzen gefunden, welche die Lage der peak-Molekulargewichte nicht und der Gewichtsmittel nur wenig verändern. Die relative Absorption wird aber durch diesen Vorgang verhältnismäßig stark beeinflusst, da gerade die kurzkettigen Moleküle diesen Wert erhöhen. Aber auch hier zeigt sich die Verteilungsabhängigkeit der für PDMS-Standards erhaltenen Daten, wie am Beispiel der Baysilone-Öle MPH-300 und MPH-500 gezeigt werden konnte.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß der Beziehung relative Absorption vs. Molekulargewicht eine Exponentialfunktion zugrundeliegt, die sich aber nur bei monodispersen Polymeren exakt verhalten würde. Diese Beziehung ist grundsätzlich besser auswertbar als die logarithmische Beziehung zur Viskosität, die im ersten Teil untersucht wurde.

Die Bestimmung des Endgruppenintensitätsparameters ist mit hoher Genauigkeit möglich. Daher gibt der bestimmte Verhältniswert einen für das jeweilige Siliconöl charakteristischen Punkt wieder, der durch alle Eigenschaften der molekularen Verteilung beeinflusst wird.

14 THERMOGRAVIMETRISCHE STUDIEN ZUR BEWERTUNG VON FLÜCHTIGKEITS- UND VERDAMPFUNGSEIGENSCHAFTEN VON SILIKONÖLEN UND –ÖLEMULSIONEN

14.1 PROBLEMSTELLUNG

Die Silikonöl-haltigen Emulsionen werden durch den Prozeß der Einbrennsilikonisierung entscheidend verändert. Es kommt zur Verdampfung des Wassers und zur hydrolytischen bzw. pyrolytischen Entfernung der Emulgatoren.

Das hitzestabile Polydimethylsiloxan verbleibt auf der Glasoberfläche, erfährt aber je nach Viskosität Veränderungen im Sinne von Massenverlusten.

Auch die atmosphärischen Bedingungen (Hitzebehandlung mit Heißluft) könnten einen Einfluß auf das thermische Verhalten der eingesetzten Ausgangsstoffe haben.

14.1.1 Analysenziele

Durch Anwendung der thermogravimetrischen Meßmethodik auf verschiedene Modelle sollen nachfolgend beschriebene Fragestellungen bearbeitet werden:

- Differenzierung von Verdampfungs- und Pyrolyse-Prozessen
- Vergleich des thermischen Verhaltens in unterschiedlicher Atmosphäre (Stickstoff bzw. Luft)
- Flüchtigkeits – Viskositätsbeziehungen bei reinen Silikonölen
- Temperatur-Verdampfungs-Verhalten unverdünnter und verdünnter Silikonölemulsionen
- Differential-Wärmestrom-Kalorimetrie (DSC) zur energetischen Bewertung von Umwandlungsprozessen
- Analyse evolvierter Gase (EGA) durch Massendetektion
- Einbrennsimulation mit anwendungsähnlichem Temperaturprogramm

14.1.2 Literatur

In der Literatur finden sich einige Arbeiten, die sich mit thermischer Analyse von Polydimethylsiloxanen befassen. Im Vordergrund steht dabei das temperaturabhängige Zersetzungsverhalten von PDMS und anderer Siloxanpolymere.

Frühe Studien über die Pyrolyse von Polydimethylsiloxanen gehen auf Thomas und Kendrick [218] zurück, die vor allem die Aktivierungsenergie der Zersetzung in verschiedenen Atmosphären und den entsprechenden Mechanismus untersuchten. Zur Analyse kamen

Trimethylsiloxy–endgeblockte Polydimethylsiloxane unterschiedlichen Molekulargewichtes. In den TG–Kurven wurden vor Einsetzen der tatsächlichen Pyrolyse bereits Massenverluste festgestellt, die auf das Verdampfen von niedermolekularen Siloxanen zurückgeführt wurde. Die Aktivierungsenergie dieses Prozesses wurde bei 12 ± 1 kcal/mol bestimmt.

In den unter Luftbegasung durchgeführten Experimenten setzte oberhalb 320°C ein als thermooxidativer Effekt bezeichneter Massenverlust ein, der bei ca. 380°C sein Maximum erreicht. Während dieser Phase kommt es nach der Erklärung der Autoren zur Methyloxydation und zu Quervernetzungen. Die Aktivierungsenergie dieses Effektes liegt bei ca. 30 ± 2 kcal/mol. Erst bei noch höheren Temperaturen von $390\text{--}410^\circ\text{C}$ setzt die eigentliche Degradation der Siloxanketten ein. Eine Aktivierungsenergie von 43 ± 2 kcal/mol ist dafür notwendig.

Im Vergleich mit anderen Literaturdaten wurde festgestellt, daß die Depolymerisation von PDMS unterhalb von 350°C nicht einsetzt, sofern die Materialien keine Verunreinigungen enthalten. Die Aktivierungsenergie bzw. Temperatur wurde als unabhängig vom Molekulargewicht befunden.

In einer Folgearbeit [219] wurde das thermische Verhalten verschieden substituierter Alkyl- und kettensubstituierter Methylpolysiloxane ebenfalls unter kinetischen Gesichtspunkten bewertet.

Umfangreiche Studien des thermischen Verhaltens wurden von Grassie und MacFarlane durchgeführt. Analysiert wurden Polydimethylsiloxan [220] Poly(Methylphenylsiloxan) [221] , Poly(dimethyl/methylphenylsiloxan) [222] und Poly(dimethyl/diphenylsiloxan) [223]. Dazu wurden vor allem Thermogravimetrie und Gaschromatographie eingesetzt.

Bei PDMS-Polymeren unterschiedlichen Molekulargewichtes wurde aus den TG–Kurven ein Trend zur größeren Stabilität der Polymere bei längeren Ketten abgelesen.

Festgestellt wurde weiterhin eine wesentlich höhere Stabilität der mit Trimethyl-Endgruppen geblockten Polymere. Unter Sauerstoffzufuhr trat bei einem OH-terminierten PDMS Quervernetzung ein, die über IR-Spektroskopie des Reaktionsproduktes aufgeklärt wurde. Gearbeitet wurde mit Polysiloxanen hohen Molekulargewichtes aus eigenen Synthesen.

Unterhalb der Pyrolysetemperatur konnten keine Verdampfungsvorgänge beobachtet werden, da die hochmolekularen Silikonöle keine kürzerkettigen, verdampfbaren Anteile enthielten.

Später untersuchten auch Zeldin et al. [224] den Abbaumechanismus erneut und boten eine alternative Erklärung für die relativ geringe Aktivierungsenergie an.

Scala et al. [225] studierten den Polysiloxanabbau am Beispiel von Poly(phenylmethylsiloxan) hohen Molekulargewichtes unter Sauerstoffatmosphäre in geschlossenen Systemen. Neben dem Hauptanteil der dabei anfallenden cyclischen Siloxane wurden Kohlendioxid, Kohlenmonoxid, Methan und Wasserstoff als weitere Reaktionsprodukte identifiziert. Spuren von Phenol, Formaldehyd, Methanol und Propan wurden ebenfalls nachgewiesen.

14.2 MATERIAL UND METHODEN

Die Analysen wurden mit einer Thermowaage der Fa. Mettler Toledo, Modell TGA 850, ausgerüstet mit einem Autosampler MT TSO 801 RO, durchgeführt.

Für die Wärmestromkalorimetrie (DSC) wurde ein Differential Wärmestrom Kalorimeter, Fa. Mettler Toledo, Modell DSC 820 mit Autosampler eingesetzt.

Die Analyse evolvierter Gase (EGA) wurde mit einem Massenspektrometer des Typs Balzers Thermostar durchgeführt. Die Ionisierung erfolgt bei konstanter Ionisierungsspannung von 70 eV. Der restdruck während der Analyse beträgt 1×10^{-6} bis 1×10^{-7} mbar.

Die Auswertung erfolgte mit der Software STAR (sun solaris für UNIX), Version 5.12.

Die Analysen erfolgten in 80 µl Platin- oder Aluminiumtiegel. Alle TG-Messungen wurden dynamisch durchgeführt. Eine Heizrate von 2 K/min von 25° C bis 550 bzw. 600° C wurden als Temperaturprogramm vorgegeben. Davon abweichende Temperaturprogramme sind im Text aufgeführt.

Von der jeweiligen Substanz wurden je nach Analysenziel zwischen 3 und 90 mg eingewogen. Die Tiegel wurden dabei vorher auf der Thermowaage automatisch tariert und die Einwaage aus der Differenz direkt vor der Analyse bestimmt.

Als Analysengase wurden Stickstoff und künstliche Luft (N₂/O₂-Gemisch) der Fa. Messer-Griesheim verwendet.

14.2.1 Untersuchungsgut

14.2.1.1 Silikonöle

Die Proben wurden von den jeweiligen Firmen (Dow Corning Corp. und Bayer-Industrieprodukte-AG) für analytische Zwecke zur Verfügung gestellt.

Es handelte sich um die unter 11.3.3 charakterisierten Produkte der Charge B (siehe Tab. 21 mit Molekulargewichtsdaten).

14.2.1.2 Silikonölemulsionen

1. Dow Corning 365[®] medical grade Emulsion (36%)
2. Baysilone Ölemulsion-H[®] (36%)
3. Shinetsu Silikonölemulsion KM-740[®] (36%)

Die Emulsionen enthalten alle nichtionische Emulgatoren wie z.B. ethoxylierte Alkylphenole oder Polyoxyethylen-Sorbitanfettsäureester. Die enthaltenen Silikonöle haben eine Viskosität von 350 cSt. (Dow Corning und Shinetsu) oder 100 cSt. (Baysilone).

Für die Experimente mit unverdünnten Emulsionen wurden die Produkte wie erhalten eingesetzt. Für die Analysen mit Emulsionen in ihrer industriellen Anwendungskonzentration wurden die Ausgangsprodukte mit Reinstwasser (Waters[®] milli-Q) auf eine Konzentration von 1% verdünnt.

14.2.1.3 Eingebraunte Silikonöle

Extrakte aus silikonisierten Glaskartuschenzylindern und Injektionsvials (siehe 11.4.3)

14.2.2 Probenaufarbeitung (eingebranntes Silikonöl)

Wiedergewinnung des löslichen Silikonölanteils aus Kartuschen:

- Verschließen der jeweiligen Kartusche mit lösemittelresistenten PTFE–Stopfen (6 Objekte/Probe)
- 3-malige Extraktion der Glaszylinder mit je 10 ml Toluol (Uvasol®)
- Vereinigen der Extrakte in einem 600 ml Becherglas und Abdampfen des Lösemittels auf dem Wasserbad bei 70° C
- Stufenweises Überführen des Silikonextraktes mit kleinen Volumina Toluol (Uvasol®) mit Pasteurpipette in einen zuvor ausgeglühten und tarierten Platintiegel
- Verdampfen des Lösemittels auf einer Heizplatte bei 70° C

Wiedergewinnung des löslichen Silikonölanteils aus Injektionsflaschen (Vials):

- Verschuß der 20 ml-Vials mit PTFE-Stopfen (20 Vials /Probe)
- Extraktion der Vials 3 x mit 5 ml Toluol (Uvasol®) je 1 min
- Weiterverarbeitung der vereinigten Extrakte in gleicher Weise wie die Kartuschenextrakte

14.3 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

14.3.1 Silikonöle

Alle oben genannten Silikonöle wurden in einer Doppelbestimmung dynamisch mit 2 K/min bis 600° C aufgeheizt und ihr Massenverlust aufgezeichnet. Ziel war die Erstellung einer Verdampfungs- bzw. Pyrolysecharakteristik für die verschiedenviskosen Produkte und die Korrelation der Viskosität mit enthaltenen flüchtigen Bestandteilen. Dazu müssen zunächst die zugrundeliegenden Vorgänge betrachtet werden. (Vorausgesetzt wird eine Analyse im Stickstoffstrom.)

Man kann davon ausgehen, daß bis ca. 350° C vor allem eine unzersetzte Verdampfung von oligomeren Siloxanen stattfindet. Eine Depolymerisation von Katalysator–freiem PDMS ist bis dahin, wie unter 14.1.2 beschrieben, nicht zu erwarten. Zwischen 350 und 400° C ist damit zu rechnen, daß zunehmend Pyrolysevorgänge in den Vordergrund treten, bei denen die längeren Ketten durch eine statistische Spaltung in homologe, cyclische Siloxane der vorwiegenden Ringgrößen D₃-D₆ gespalten werden (siehe Literatúrauswertung 14.1.2). Oberhalb 450° C werden nur noch Pyrolyseprodukte abgegeben.

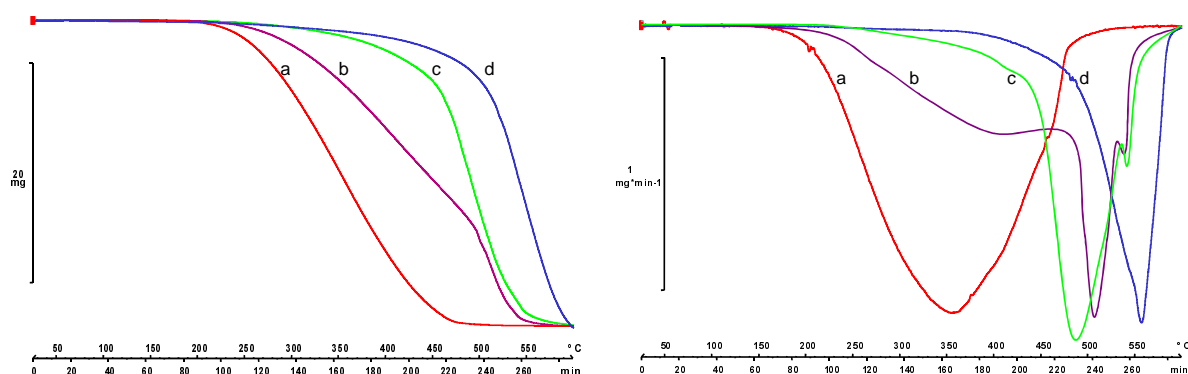


Abb. 90 TG-Kurven (links) und deren 1. Ableitung (rechts) verschiedener viskoser Silikonöle
a) DC-20 cSt.; b) Bay-50 cSt.; c) Bay-300 cSt.; d) Bay-1000 cSt.

In den Thermogravimetrie-Kurven ist die Differenzierung der beiden Vorgänge in den meisten Fällen nicht zu treffen, da sie sich überlagern und als ein Massenverlust erscheinen. Eine Unterscheidungsmöglichkeit bietet in einigen Fällen die erste Ableitung der TG-Kurven. Der Verlauf der TG-Kurve im abfallenden Ast des Silikonöls Baysilone-MPH, 50 cSt. (Abb. 90b) zeigt bei genauerer Betrachtung einen Knick. Die 1. Ableitung (Abb. 90b) verdeutlicht, daß sich dort zwei verschiedene Vorgänge von Massenverlusten aneinander anschließen bzw. überlagern, da zwei mehr oder weniger separate Kurvenminima erscheinen.

Bei niederviskosen Ölen bis 100 cSt. kann so aus der Ableitungskurve der ungefähre Temperaturbereich der Effekte abgelesen werden. Die TG-Kurve des noch leichteren Silikonöls DC 360, 20 cSt. (Abb. 90a) zeigt einen symmetrischen Abfall. Ihre Ableitung (Abb. 90a) ergibt ein sehr breites, symmetrisches Minimum. Das bedeutet, daß bei der Analyse dieses Produktes der Massenverlust ausschließlich durch Verdampfung erfolgt.

Der umgekehrte Fall ist in der TG-Kurve des Silikonöls Baysilone-MPH 1000 cSt. zu sehen (Abb. 90d). Ein ebenfalls symmetrischer Abfall bei höheren Temperaturen mit größerer Steigung ergibt bei Ableitung (Abb. 90d) ein Minimum mit einem flach beginnenden Ast im niedrigeren Temperaturbereich. Beim 1000 cSt.-Öl wird daher der Massenverlust fast ausschließlich von der Depolymerisation bestimmt.

Bei mittleren Viskositäten (z.B. Baysilone-MPH 300 cSt., Abb. 90c) zeigt sich in der 1. Ableitung (Abb. 90c) immer ein flacher Beginn, der bei ca. 450° C in einen steilen Ast übergeht. Oberhalb dieser Temperatur ist der Massenverlust rein Pyrolyse-gesteuert.

14.3.1.1 Quantitative Auswertung: reine Silikonöle

Zur Auswertung wurden die Massenverluste nicht individuell bestimmt, sondern auf Grund der besseren Vergleichbarkeit in festen Stufen von je 100° C betrachtet (Tab. 40). Die Massenverluste wurden aus den TG-Kurven zum Zeitpunkt der jeweiligen Temperatur bestimmt.

Im Bereich bis 100° C sind bei allen Produkten keine wesentlichen Massenverluste zu sehen. Bei den festgestellten geringen Verlusten von bis zu 0.15% handelt es sich wahrscheinlich um geringe Mengen Wasser. (Bei der GPC-Analyse wurde bei allen Silikonölen im RI-Signal eine sehr niedermolekulare Substanz detektiert; Abb. 58.)

PRODUKT (+Viskosität in cSt.)	Massenverlust bei Temperatur in [%]					
	0-100	100-200	200-300	300-400	400- 500	500-600
DC-360 20	0.03	0.61	22.47	51.77	23.96	1.03
DC-360 100	0.05	0.02	1.55	14.87	75.47	8.04
DC-360 350	0.02	0.03	0.38	6.95	46.01	46.36
DC-360 1000	0.05	0.04	0.09	3.15	47.88	48.52
DC-360 12500	0.02	0.03	0.29	8.45	75.62	16.11
BAY-M 100	0.01	0.26	3.36	20.51	75.26	0.60
BAY-MPH 50	0.04	0.24	7.73	26.95	34.57	29.78
BAY-MPH 100	0.05	0.20	2.93	11.19	38.07	46.71
BAY-MPH 300	0.03	0.21	2.13	7.29	54.22	35.79
BAY-MPH 350	0.14	0.38	1.89	5.29	23.35	65.67
BAY-MPH 500	0.17	0.46	2.15	5.41	29.32	63.39
BAY-MPH 1000	0.05	0.06	1.04	2.94	16.21	72.89
BAY-MPH 1500	0.06	0.23	1.14	14.23	45.83	31.95
BAY-MPH 12500	0.06	0.24	0.93	4.35	89.37	6.09

Tab. 40 Massenverluste verschiedenviskoser Silikonöle in einzelnen Temperaturbereichen

Auch im Bereich bis 200° C sind noch keine großen Verluste zu verzeichnen. Die Analyse des sehr niederviskosen Dow Corning Silikonöls der Qualität 20 cSt. ergab einen Massenverlust von 0.6% zwischen 100 und 200° C, der auf das Vorhandensein von sehr kurzkettigen Molekülen von ca. 10-20 Wiederholungseinheiten zurückgeht.

Allerdings wurden auch bei den Produkten Baysilone MPH-350 und 500 in dieser Fraktion Verluste von ca. 0.4% gefunden. Überhaupt liegen die detektierten Gewichtsabnahmen bei Baysilone in der 100-200° C-Fraktion eine Größenordnung höher als bei den entsprechenden Dow Corning Produkten.

In der Fraktion III zwischen 200-300° C kommt es bereits zu deutlichen Massenverlusten, die erwartungsgemäß bei den niedrigviskosen Ölen stärker ausfallen als bei den höherviskosen Produkten. Auch hier ist das Niveau bei Baysilone-Produkten insgesamt höher als bei der Dow Corning-Palette.

In der nächsthöheren Fraktion kommt es zu weiteren Gewichtsverlusten, die mit steigender Viskosität geringer ausfallen. Das gleiche Bild setzt sich in den Temperaturbereichen zwischen 400 und 500° C sowie 500 und 600° C fort. Mit steigender Viskosität findet der hauptsächliche Massenverlust bei höheren Temperaturen statt.

Eine graphische Gegenüberstellung der Prozentwerte zeigt Abb. 91 für die Dow Corning Silikonöle und Abb. 92 für die Bayer Produkte.

Man sieht die Abhängigkeit der Größe der einzelnen Fraktionen von der Viskosität bzw. vom Molekulargewicht. Dabei stellen die gelben Fraktionen reine Verdampfung, die hellblauen einen Übergangstemperaturbereich und die roten und grauen vorwiegend Depolymerisationsvorgänge dar.

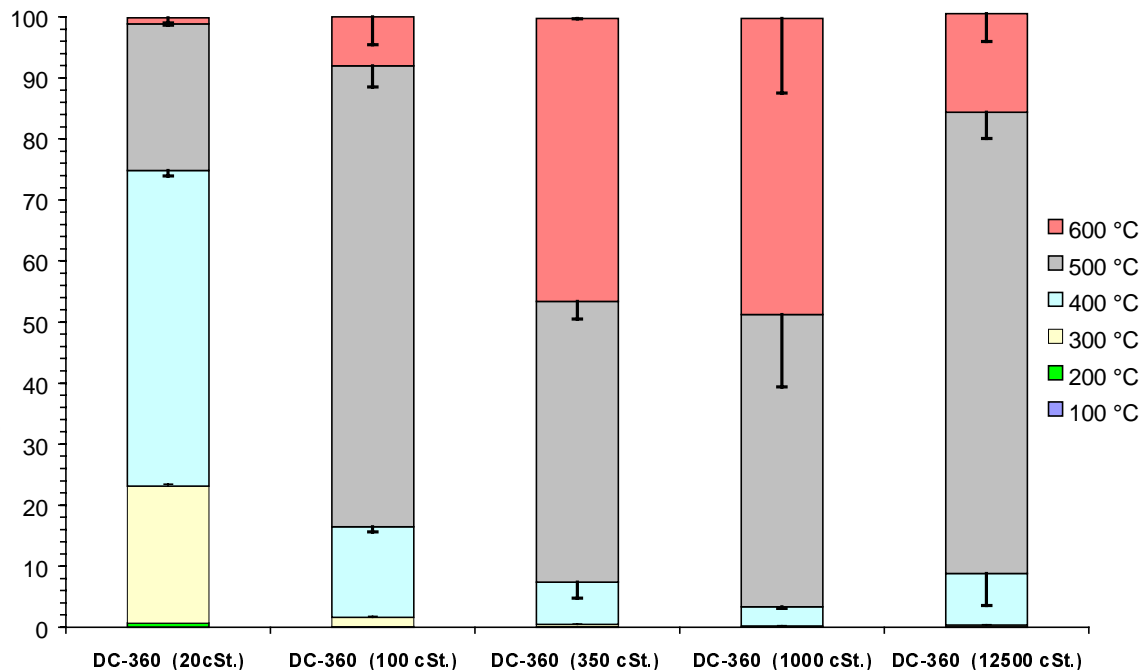


Abb. 91 Massenverlust durch Verdampfung und Pyrolyse bei Dow Corning Silikonölen

Bemerkenswert ist, daß bei beiden Produktreihen die Abhängigkeit von der Viskosität bis ca. 1000 cSt. zu sehen ist. Darüber unterliegen die Massenverluste anscheinend anderen Gesetzmäßigkeiten. Bei den Produkten der Qualität 12500 cSt. von beiden Herstellern sieht man eine qualitativ gleiche Verteilung der jeweiligen Gewichtsfraktionen. Der Anteil im Bereich 400-500° C macht dabei ca. 80% aus. Bei hohen Molekulargewichten ändert sich offensichtlich die Kinetik dahingehend, daß die Umsetzung schneller verläuft. Die zugehörigen TG –Kurven (nicht dargestellt) zeigen eine entsprechend starke negative Steigung in diesem Bereich. Diffusionseffekte der Abbauprodukte in der viskosen Matrix spielen daher eher eine untergeordnete Rolle.

Die Säulen, die nicht bis zur 100%-Marke reichen, zeigen an, daß das betreffende Silikonöl noch nicht vollständig umgesetzt war, d.h. bei 600° C noch eine Restmenge vorhanden war. Ansonsten verlaufen die Depolymerisationen in Stickstoffatmosphäre vollständig, ohne Rückstände zu hinterlassen.

In der Baysilone-Palette (Abb. 92) fallen die beiden Silikonöle der Viskosität 300 und 500 cSt. dahingehend auf, daß sie die sonst sichtbare Korrelation unterbrechen. Sie enthalten vor allem größere Mengen der 500° C–Fraktion.

In Abschnitt 11.3.4 wurden die Molekulargewichtsverteilungen der vorgenannten Produkte mit GPC bestimmt. Dabei fielen deren stark verbreiterte Verteilungskurven im Vergleich zu

den übrigen Polymeren auf. Möglicherweise spielt deshalb die molekulare Verteilung beim thermogravimetrischen Zersetzungsprofil eine Rolle.

Betrachtet man die Histogramme kumulativ, erkennt man, daß die größte Differenzierung bezüglich des jeweiligen Massenumsatzes bei 500° C vorliegt. Man kann daher den Massenverlust zu diesem Zeitpunkt als Unterscheidungskriterium heranziehen.

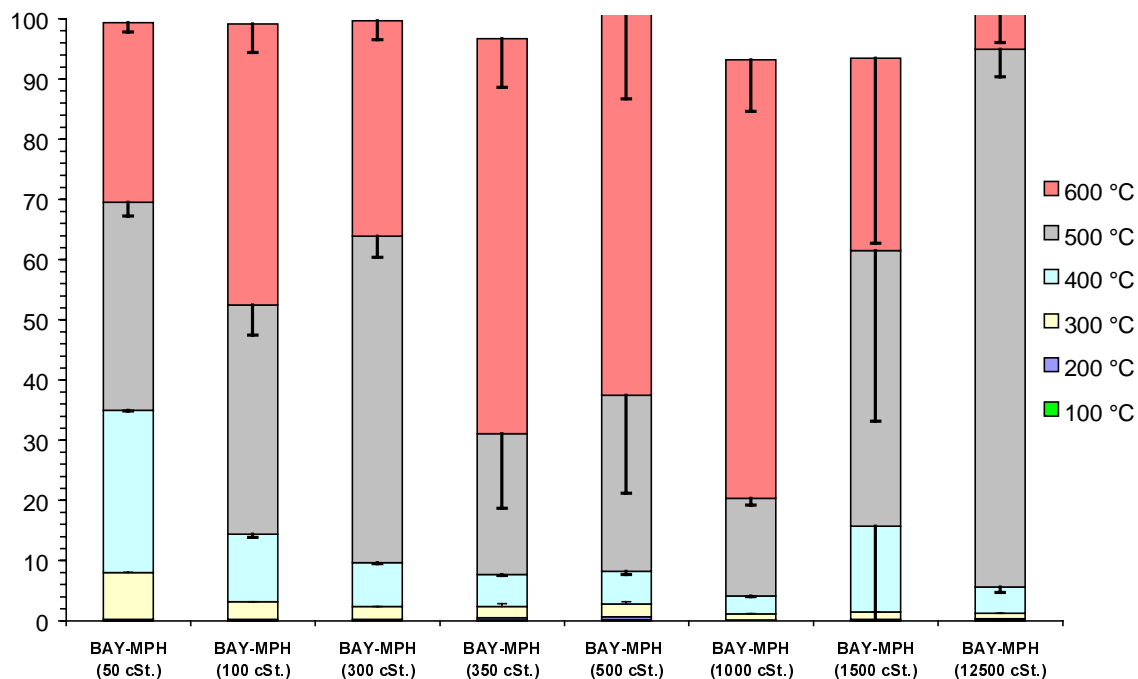


Abb. 92 Massenverlust durch Verdampfung und Pyrolyse bei Baysilone-Silikonölen

Die Ableitung einer höheren Stabilität von PDMS mit steigendem Molekulargewicht (1978 von Grassie et al. [220]) wird dadurch für einen Bereich zwischen M_w 3000-30000 g/mol bestätigt. Nicht geklärt ist weiterhin, ob die längerkettigen Moleküle tatsächlich stabiler sind und bei ihnen der initiiierende Kettenbruch erst bei höheren Temperaturen bzw. Aktivierungsenergien erfolgt. Außerdem führt eine kinetische Änderung bei den hochviskosen Ölen (12500 cSt.) wieder zu stark erhöhten Stoffumsätzen durch Beschleunigung der Pyrolyse-Reaktion. Möglicherweise spielen katalytische Effekte (z.B. durch die Pt-Oberflächen der Tiegel) hierbei eine Rolle.

Mechanistische Studien und detaillierte kinetische Betrachtungen lassen sich besser mit selbst hergestellten Polysiloxanen durchführen, da man deren Gehalt an katalysierenden Begleitstoffen mit größerer Sicherheit ausschließen kann.

Ziel der vorliegenden Studie ist es aber, die Thermostabilität von kommerziellen Produkten direkt und daher auch unter Anwesenheit von Begleitstoffen zu untersuchen.

14.3.2 TG-Analysen von eingebrannten Silikonölen

Um die Veränderung von Silikonölen durch Einbrennsilikonisierung mit Thermogravimetrie zu erfassen, wurden auch von eingebrannten Silikonölen Temperatur-Massenverlust-Kurven

aufgezeichnet. Die Massenverluste wurden dann analog zu 14.3.1.1 in einzelne, festgelegte Fraktionen unterteilt. Es wurden folgende Werte berechnet (MW, n = 2):

	Massenverlust [%] (differentiell) / Temperaturbereich					
Fraktion-Nr.	I	II	III	IV	V	VI
Temperatur [°C]	0-100	100-200	200-300	300-400	400-500	500-600
DC-350 cSt., eingebrannt	0.16	0.38	0.92	3.92	47.83	46.11
DC-350 cSt. nicht eingebrannt	0.03	0.02	0.40	8.10	35.74	54.92
BM-100, eingebrannt	0.31	3.49	6.76	12.43	65.47	4.50
BM-100, nicht eingebrannt	0.07	0.66	5.21	32.51	48.13	10.86
	Massenverlust [%] (kumulativ) / Temperaturbereich					
Temperatur [°C]	0-100	0-200	0-300	0-400	0-500	0-600
DC-350 cSt., eingebrannt	0.16	0.54	1.47	5.38	53.22	99.33
DC-350 cSt. nicht eingebrannt	0.03	0.05	0.45	8.55	44.29	99.20
BM-100, eingebrannt	0.31	3.79	10.56	22.99	88.46	92.96
BM-100, nicht eingebrannt	0.07	0.73	5.94	38.45	86.58	97.44

Tab. 41 Summen-Massenverluste eingebrannter Silikonöle in Vergleich mit Ausgangswerten der gleichen Produkte

In den Fraktionen I-III sind die berechneten Massenverluste bei den eingebrannten, aus Glasbehältnissen extrahierten Silikonölen höher als bei den Ausgangsprodukten. Abb. 93 zeigt die Werte als Histogramm und Umsatzkurven.

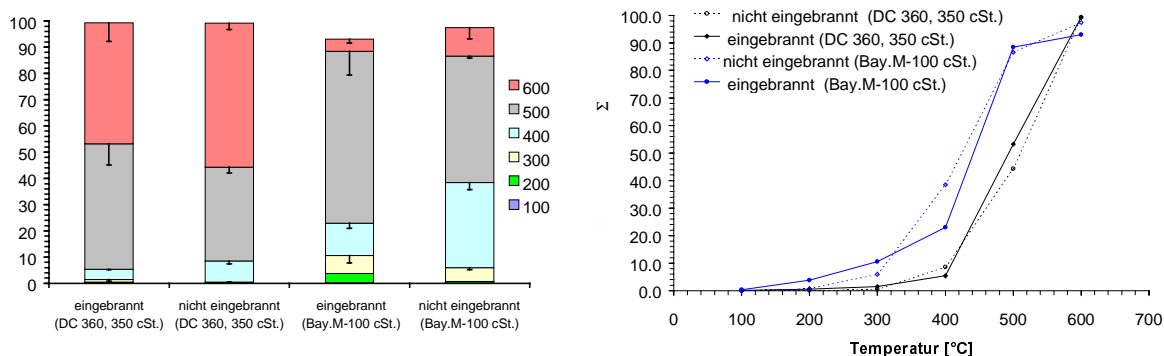


Abb. 93 Vergleich des Massenverlustes von eingebranntem und unbehandeltem Silikonöl links: differentiell; rechts: Umsatzkurven

Sowohl bei dem höherviskosen Dow Corning-Öl als auch beim niedrigerviskosen Baysilone-Öl kann man feststellen, daß die Fraktion IV (hellblau) beim jeweiligen Ausgangsprodukt deutlich größer ist. In diesem Bereich zwischen 300 und 400° C findet, wie oben gezeigt, vor allem unzersetzte Verdampfung von Siloxanen statt. Quantitativ betrachtet hat sich diese verdampfbare Fraktion nach dem Einbrennen in beiden Fällen in etwa halbiert. Demgegenüber ist die Fraktion V (grau) ca. um ein Drittel angewachsen, Fraktion VI (rot) ist dagegen kleiner geworden.

Die Bildung niedermolekularer Produkte als Folge der Einbrennsilikonisierung kann ausgeschlossen werden, da diese im Prozess unmittelbar verdampft wären. Das Anwachsen der Fraktionen I, II und III ist deshalb auf Verunreinigungen zurückzuführen, die bei der Probenvorbereitung eingetragen wurden. Es handelt sich hierbei um Kohlenwasserstoffe oder möglicherweise Restlösemittel. Bei der Analyse eingebrannter Silikonöle mit NMR-Spektroskopie (15.4.3) konnten diese Stoffe in Blindproben (Extrakte aus nicht silikonisierten Behältnissen) nachgewiesen werden. Der Effekt stammt deshalb nicht vom Silikonöl.

Die Unterschiede zwischen den Produkten vor und nach dem Einbrennen sind beim leichteren Silikonöl Baysilone M-100 stärker ausgeprägt, da der relative Anteil an verdampfbaren Siloxanen wesentlich größer ist als beim 350 cSt.-Silikonöl der Fa. Dow Corning. Absolut gesehen hat sich der Anteil der bis 400° C flüchtigen Dimethylsiloxane bei Dow Corning, 350 cSt. von 8% auf 4% reduziert.

Beim Baysilone Öl M-100 wurde der Anteil von von 31.5% auf 12.5% abgesenkt.

In bezug auf die Einbrennsilikonisierung ist der Temperaturbereich zwischen 300° C und 400° C am interessantesten, da die Heißlufttemperatur in diesem Bereich eingestellt wird. Die Einbrenntemperaturen bewegen sich normalerweise zwischen 310° C und 340° C. Für alle folgenden Betrachtungen wurde daher der Fall einer Einbrenntemperatur von 340° C angenommen.

Der direkte Vergleich von TG-Kuven eines eingebrannten Silikonöls mit seinem Ausgangsprodukt ist in Abb. 94 dargestellt. Als Vergleich kann immer nur ein Silikonöl desselben Typs, jedoch nicht das identische Produkt verwendet werden, da man aus den zur Glassilikonisierung verwendeten Emulsionen die reine Silikonölfraction nicht sauber abtrennen kann und das enthaltene Basisöl nicht zur Verfügung stand. Alternative Möglichkeiten wären, Modell-Einbrennversuche mit reinen Silikonölen durchzuführen oder Silikonölemulsionen selbst herzustellen. Die erhobenen Daten sollten für diese Studie aber möglichst nahe an der Produktionsrealität gewonnen werden.

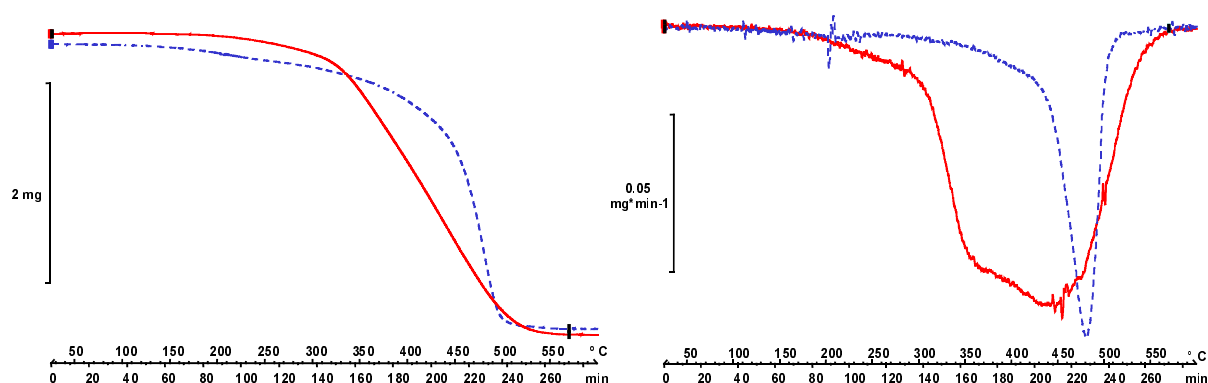


Abb. 94 Vergleich von eingebranntem und unbehandeltem 100 cSt. Silikonöl
links: TG-Kurven; rechts: 1. Ableitung; Linie: nicht eingebrannt; gestrichelt: eingebrannt

Während die Kurve des eingebrannten Öls wesentlich steiler verläuft, zeigt das Ausgangsprodukt einen flacheren Abfall mit einem leichten Knick bei ca. 440° C. Der steile Abfall im plot der eingebrannten Probe zeigt das Vorherrschen von pyrolytischen Prozessen an. In der Phase zwischen 350° C und 500° C ist die Hysterese beider Kurven am stärksten. Beim 100

cSt.-Ausgangsprodukt finden in diesem Temperaturbereich noch Abdampfeffekte statt, welche die Kurve abflachen.

Die erste Ableitung beider Kurven in Abb. 94 rechts kann diesen Befund unterstützen. Ein breit geformtes, ansatzweise in zwei peaks aufgespaltenes Minimum läßt die Überlagerung von Verdampfung und Pyrolyse beim nicht hitzebehandelten Baysilone 100 cSt.-Öl gut erkennen.

Beim eingebrannten Silikonöl hingegen ergibt sich nur ein scharfes Minimum mit einer schwachen Anlaufphase als Beweis für die weitgehende Abwesenheit von verdampfbaren Substanzen. Diese Verlaufsform entspricht der eines typischen mittelviskosen Silikonöls (siehe Abb. 90).

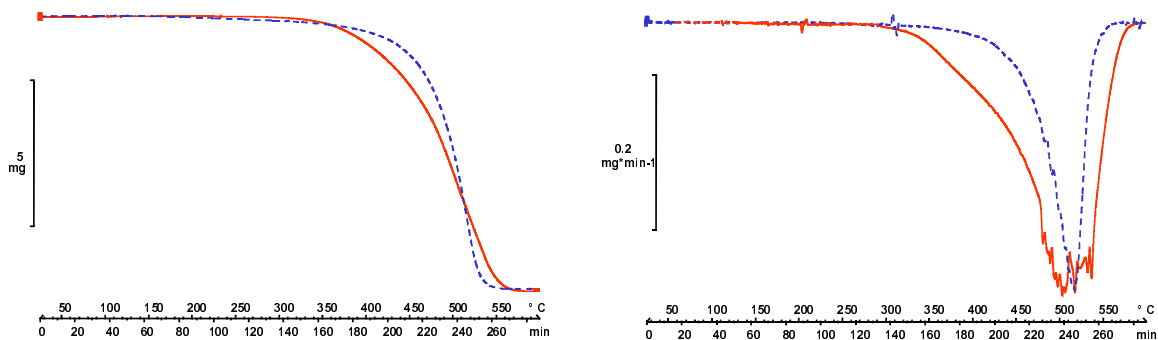


Abb. 95 TG- Kurven von eingebranntem und unbehandeltem Dow Corning 350 cSt. Silikonöl links: TG; rechts: 1.Ableitung; Linie: nicht eingebrannt; gestrichelt: eingebrannt

In abgeschwächter Form kann man auch beim 350er Dow Corning-Silikonöl (Abb. 95) die gleichen Beobachtungen machen.

Die Hysterese der TG-Kurven im Übergangsbereich zwischen Verdampfung und Thermolyse ist hier geringer ausgeprägt. In der abgeleiteten Kurve erkennt man beim eingebrannten Silikonöl eine Verengung des dem pyrolytischen Massenverlust zugeordneten Minimums als Zeichen für die Dominanz des thermolytischen Abbaus der Siloxanketten.

14.3.3 Vergleich zwischen oxidativer und nicht-oxidativer Zersetzung von Silikonölen

Für die Experimente zu dieser Fragestellung wurden zwei Silikonöle ausgewählt, die in kommerziellen Silikonölemulsionen enthalten sind. Es handelt sich dabei um das im vorigen Abschnitt bewertete Produkt Dow Corning 360, 350 cSt. und das Öl Baysilone-M, 100 cSt. der Fa. Bayer.

Die beiden Erzeugnisse wurden sowohl unter Inertgas (N_2) als auch unter Luftatmosphäre einer Heizrate von 2 K/min bis 600° C unterworfen.

Bei beiden Proben setzt ein signifikanter Massenverlust unter Luftatmosphäre früher ein als unter Stickstoff. Besonders oberhalb 300° C innerhalb der Fraktion IV wird dieser Unterschied deutlich. Demgegenüber sind die Massenverluste oberhalb 400° C schwächer

ausgeprägt als bei der Thermolyse unter Schutzgas. In der letzten Fraktion findet bei beiden Silikonölen kaum noch eine Umsetzung statt. Offensichtlich sind die Reaktionen bis zu einer Temperatur von 500° C weitestgehend abgeschlossen.

Das völlig andere Verhalten der thermischen Zersetzung von PDMS unter oxidativen Bedingungen wird in den folgenden Graphiken (Abb. 96) verdeutlicht. Die Vergrößerung der Fraktion IV (hellblau) ist klar zu sehen. Beide Diagramme zeigen auch, daß die Umsetzungsreaktionen unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre gegenüber dem vollständigen Abbau zu flüchtigen Fragmenten bei den Inertgasanalysen nur bis zu einem Massenverlust von ca. 50% führen. Weitere Massenverluste finden innerhalb des gemessenen Analysenzeitraumes nicht mehr statt.

Beim oxidativen Abbau bzw. dem Verbrennen der Polydimethylsiloxane kommt es zur Bildung von anorganischer Substanz, die sich bei 600° C massenkonstant verhält. Die Einführung von Sauerstoff in das Molekül führt letztendlich zur Bildung von Siliciumoxiden, die zu einem Hauptanteil vermutlich aus SiO₂ bestehen.

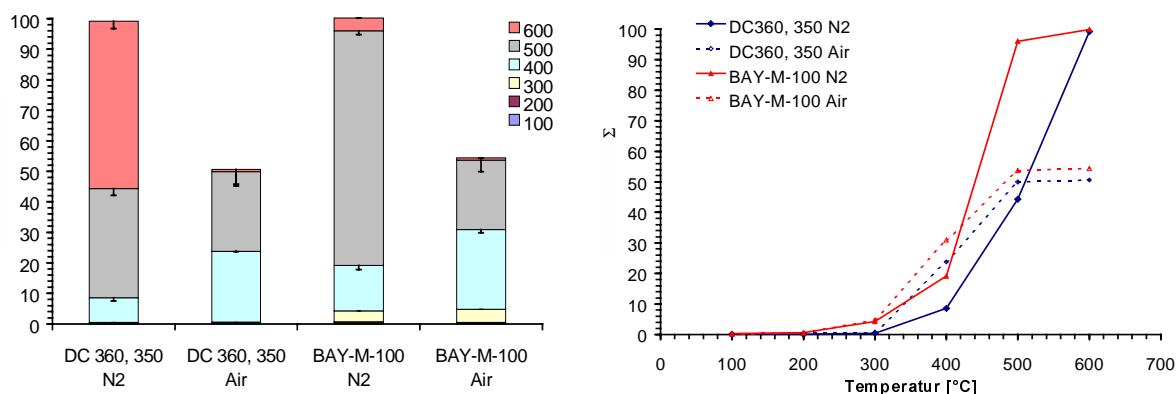


Abb. 96 Vergleich des Massenverlustes von Silikonöl unter Inertgas- und Luftatmosphäre links: differentiell, rechts: Umsatzkurven

Die Höhe des Rückstandsanteiles ist von der eingesetzten Atmosphäre abhängig. Unter reiner Sauerstoffbegasung verläuft die Oxidation noch intensiver. So fanden Clarson und Semlyen [176] Rückstände von 62% bei TG-Analysen von linearen und cyclischen PDMS unter O₂-Gasfluß.

Man kann aus diesen Analysenergebnissen ableiten, daß sich Silikonöle je nach ihrer Umgebung bei thermischer Belastung sehr unterschiedlich verhalten. Diese TG-Untersuchung zeigt, daß bis ca. 300° C eine ähnliche Thermostabilität von PDMS gegeben ist wie unter nicht oxidierenden Bedingungen. Der dann folgende Massenverlust ist erheblich stärker ausgeprägt als bei denselben Analysen unter Schutzgas. In diesem Temperaturintervall (IV) kommt es, wie auch bei Begasung mit Stickstoff, zu Verdampfungs- und allmählich überlagernden Pyrolysereaktionen.

Betrachtet man zunächst die unzersetzte Verdampfung, so kann man ausschließen, daß dieser Prozess durch die atmosphärischen Bedingungen beeinflusst wird. Der Druck über dem Analyten wird durch Wahl des Spülgases nicht verändert. Da aber gerade die Fraktion IV unter O₂-haltiger Atmosphäre erhöht wird, in der nach obigen Ergebnissen vor allem

unzersetzte Verdampfungsprozesse stattfinden, muß dieser Anstieg auf das frühere Einsetzen von Kettenbruch- bzw. pyrolytischen Vorgängen zurückgeführt werden. Offensichtlich erniedrigt die Anwesenheit von Sauerstoff die Aktivierungsenergie für die thermolytischen Reaktionen. Wie oben referiert, wurde die Aktivierungsenergie für den „thermooxidativen Effekt“ zwischen 320° C und 420° C von Thomas und Kendrick [218] bei 30 kcal gegenüber 43 kcal für die Depolymerisationsaktivierung gefunden. Die in dieser Phase gebildeten volatilen Moleküle sind ebenfalls cyclische Siloxane der vorherrschenden Ringgrößen D₃-D₇. Scala et al. [225] stellten bei oxidativen Experimenten mit einem Phenyl-Methyl-Modellpolymer unter verschiedenen O₂-Drücken die Produktion von niedermolekularen Cyclosiloxanen in diesem Temperaturbereich fest.

Neben der Erniedrigung der Depolymerisations-Onset-Temperatur setzen parallel auch oxidative Zersetzungsprozesse ein, die zunächst wahrscheinlich zu Quervernetzungen innerhalb des Siloxangerüsts (T-Einheiten) führen. Im weiteren Verlauf kommt es zu fortschreitender Oxidation, die über Q-Siloxane in der letzten Stufe zur Bildung von Siliciumdioxid führt. (Am Ende der Analysen verblieb eine weiße, kristallin erscheinende Substanz im Analysentiegel.)

Gerade im Hinblick auf die Einbrennbedingungen (Anwendung von Heißluft zwischen 310° C und 340° C) sind diese Befunde interessant.

Die Betrachtung des Massenverlustes bis zu der als maximal vorausgesetzten Einbrenntemperatur von 340° C stellt dann den Bezug zur Silikonisierung in der Praxis her.

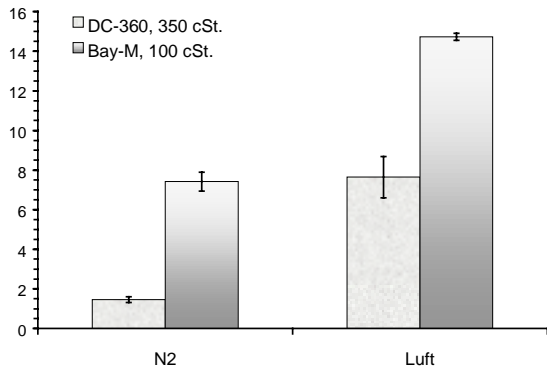


Abb. 97 gibt die berechneten Massenverluste bis zu dieser Temperatur als Histogramm wieder, dargestellt. Es wird deutlich, daß die umgebende Atmosphäre auch im Temperaturbereich der Einbrennsilikonisierung, der normalerweise unterhalb der tatsächlichen Depolymerisationstemperatur liegt, einen Einfluß auf den Massenverlust hat.

Abb. 97 Massenverluste von Silikonölen bis 340° C unter Luft und N₂

Der registrierte Abdampfverlust des höherviskosen Silikonöls Dow Corning, 350 cSt. bei 340° C steigt um 400%, der Verlust des niederviskosen Baysilone-Öls um fast 100%.

Man muß also beim Einbrennen von Silikonölen in heißer Luft grundsätzlich von höheren Verdampfungsverlusten ausgehen als die bei thermogravimetrischen Analysen unter Inertgas bestimmten Mengen vermuten lassen. Ursache ist die O₂-katalysierte früher einsetzende Thermolyse von längeren Ketten.

Neben der Betrachtung der prozentualen Umsetzung ist auch der Verlauf der TG-Kurven von Bedeutung. Am Beispiel des Baysilone-M 100 cSt.-Silikonöls sind in Abb. 98 die unterschiedlichen Verlaufsformen dargestellt.

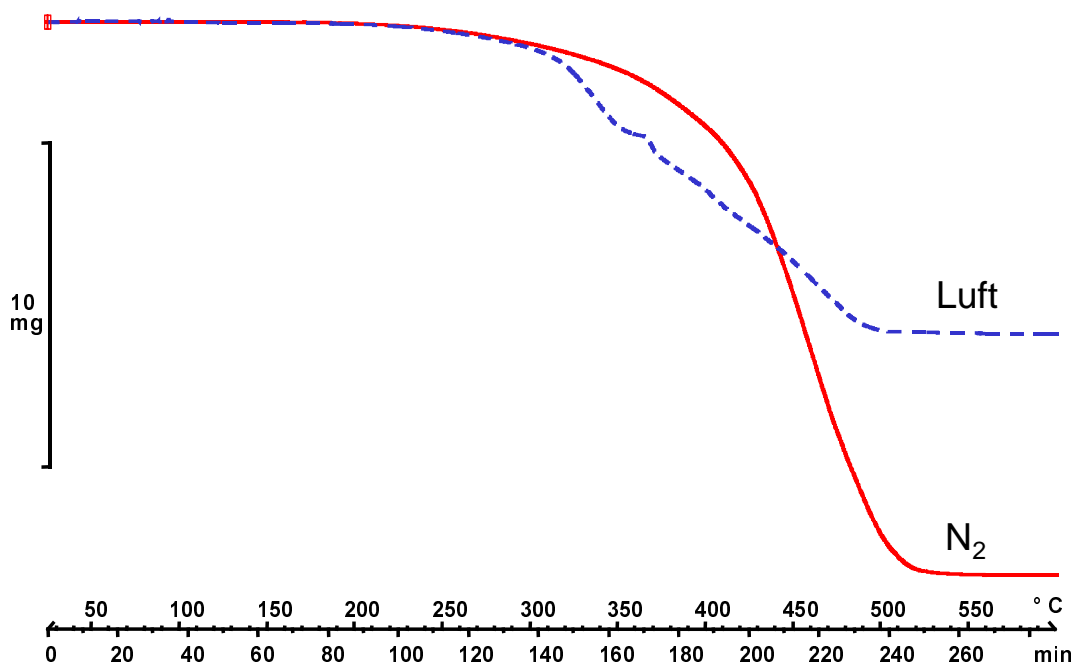


Abb. 98 TG-Kurven von Baysilone-M 100 cSt. unter N_2 - und Luftatmosphäre

Im Fall der Analyse unter Stickstoff sieht man den allmählich einsetzenden Massenverlust, der in einen gleichmäßigen, steilen Ast übergeht. Die insgesamt flacher und unregelmäßiger verlaufende Kurve desselben Silikonöls unter Luftatmosphäre zeigt bei 350° C einen auffälligen Knick, der sich auch bei den Dow Corning-Ölen feststellen ließ. Es handelt sich dabei um den von Thomas und Kendrick als "thermooxidativen Effekt" bezeichneten Vorgang (siehe 14.1.2). Der Abbau stoppt bei ca. 50% Umsetzung, wenn die Umwandlung von organischem in anorganisches Material abgeschlossen ist. Die Endtemperatur der Umsetzung liegt in beiden Fällen bei ca. 500° C.

14.3.4 Differential-Wärmestrom-Kalorimetrie (DSC) von Silikonölen und Silikonölemulsionen

Um einen Einblick in energetische Abläufe während der thermischen Behandlung von Silikonölen und Emulsionen zu erhalten, wurde der Versuch unternommen, Wärmetönungen der auftretenden Reaktionen mit DSC (engl.: Differential Scanning Calorimetry) zu erfassen.

Dazu wurden die Silikonöle Dow Corning, 360 (1000 cSt.) und Baysilone-MPH (1000 cSt.) sowie die Emulsionen DC 365 und Shinetsu KM 740 einer Heizrate von 10 K/min unter N_2 und künstlicher Luft unterzogen.

Abb. 99 zeigt beispielhaft die Gegenüberstellung der DSC-Kurven des 1000 cSt. Silikonöls von Dow Corning unter Luft und Stickstoff sowie von Baysilone MPH-1000 in N_2 .

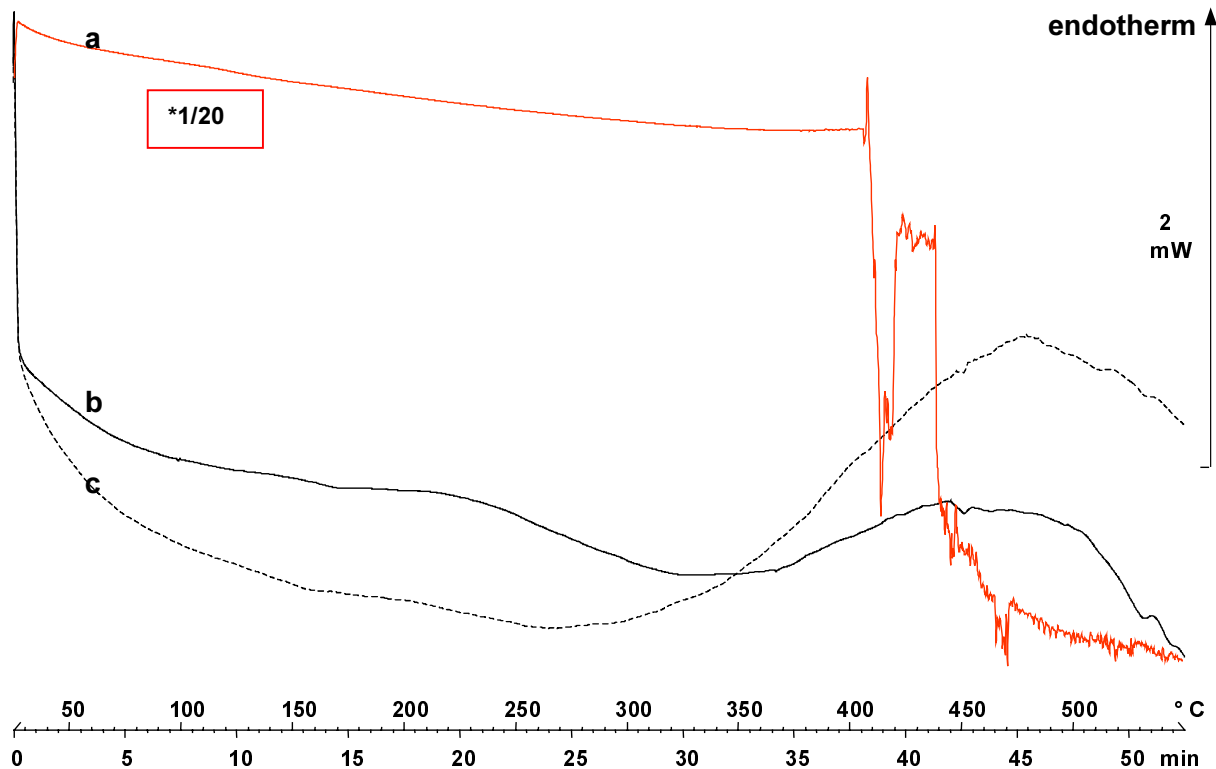


Abb. 99 DSC Analyse von DC 360 + Baysilone MPH, jeweils 1000 cSt. in Luft und N₂
 a) DC in Luft (Intensität angepaßt); b) DC in N₂; c) Baysilone in N₂

Aus den DSC-Kurven sind keine abgegrenzten Effekte ersichtlich, welche als eindeutige Belege für thermisch induzierte Prozesse in der Probe verwendet werden können. Problematisch ist hierbei der polymere Charakter der Siliconöle. Da die Substanz nicht eindeutig definiert ist, finden alle Effekte über einen weiten Temperaturbereich entsprechend der breiten Kettenlängenverteilung statt.

Der Vergleich der DSC-Kurven beider Siliconöle unter gleichen Bedingungen (10 K/min und N₂) zeigt, daß keine signifikanten Unterschiede zwischen beiden Qualitäten erkennbar sind. Bis zu einer Temperatur von ca. 400° C sind unabhängig von der atmosphärischen Umgebung keine kalorischen Änderungen in den Proben zu verzeichnen. Bei 400° C sind bei den Proben unter N₂ endotherme und bei der Probe in Luft exotherme Wärmeströme zu bemerken, die im ersten Fall bei ca. 550° C in einen exothermen Ast übergehen und sich bei der zweitgenannten Probe zum Ende der Analyse hin über einen breiten Temperaturbereich fortsetzen.

Dahinter stehen bei der Stickstoff-gespülten Probe die endotherm unterhaltene Pyrolyse der Siloxanketten, die später selbst Energie freisetzt, wohingegen der exotherme Effekt bei der Luft-gespülten Probe auf Verbrennungsprozesse zurückzuführen ist. Der scharfe exotherme peak bei 410° C ließ sich nicht reproduzieren und ist daher als zufällig zu betrachten. Eine ähnliche Struktur wurde jedoch auch von Clarson und Semlyen [176] bei DSC-Analysen von PDMS unter reinem Sauerstoff beobachtet.

Bei deren Analysen fand sich unter Sauerstoffatmosphäre auch ein exothermer Prozess bei 320-350° C, den sie einsetzenden Vernetzungsreaktionen zuschrieben. Bei Analyse unter N₂ konnte ein relativ scharfer endothermer peak bei ca. 400° C gefunden werden, der auf die Verdampfung einer leichten Kettenfraktion oder auf eine energieverbrauchende Initiationsreaktion des pyrolytischen Kettenabbaus zurückgeführt wurde.

Die besser auswertbaren Ergebnisse von Clarson und Semlyen sind dabei vermutlich auf die sehr geringe Polydispersität der PDMS-Fractionen zurückzuführen, die durch präparative Trennung mit GPC [168] erreicht wurde. Die angegebene Anzahl der Siloxanbindungen in den untersuchten Fractionen reflektierte dabei den besser definierten Charakter der verwendeten Polydimethylsiloxane.

Erst kürzlich wurden einige medical-grade Silikonöle zur intraokularen Verwendung mit DSC untersucht. Martin-Gil et al. [226] arbeiteten dabei aber vor allem im Bereich niedriger Temperaturen unterhalb von 0° C. Zwischen -50 und -30° C fanden sie zwei endotherme Effekte, die wechselnden Anteilen niedermolekularer Siloxane zugeschrieben wurden. Im Hochtemperaturbereich verliefen die Kurven vergleichbar mit den hier vorgestellten.

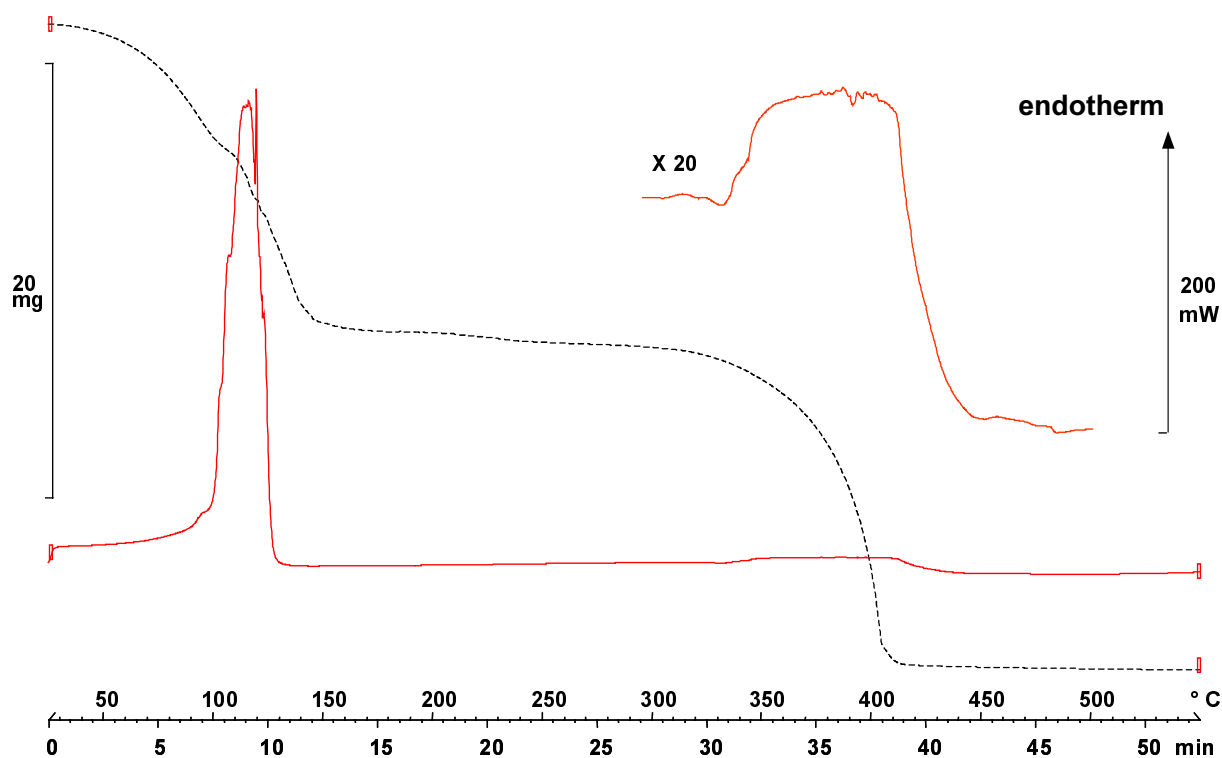


Abb. 100 DSC-Analyse von Silikonölemulsionen (Bsp.: DC 365, 36%)
Linie: DSC; gestrichelt: TGA-Kurve als Vergleich

Die DSC-Analyse (hier: unter N₂) von Silikonölemulsionen liefert ebenfalls wenige verwertbare Informationen. Auffallend im DSC-Thermogramm ist vor allem der intensive und scharfe endotherme Effekt zwischen 50 und 130° C, welcher die Wasserverdampfung anzeigt.

Ein ähnlicher peak lässt sich auch durch Einfrieren messen. Dieser kann dann zur Charakterisierung des Phasenzustandes bei W/O Emulsionen genutzt werden, wie von Millet et. al [227] gezeigt wurde.

Im hohen Temperaturbereich, in dem Siliconöl-Abbaureaktionen vorherrschen, finden sich zwischen 300 und 500° C gegenüber dem Wasser-Signal nur schwache, breite Effekte ähnlich den reinen Siliconölen. In Abb. 100 ist dieser Bereich zwanzigfach vergrößert dargestellt. Der Verlauf ähnelt dabei der Kurve eines reinen Siliconöls, d.h. endotherme Initiation und exotherme Propagation, wobei der Temperaturbereich zu niedrigeren Temperaturen hin verschoben ist.

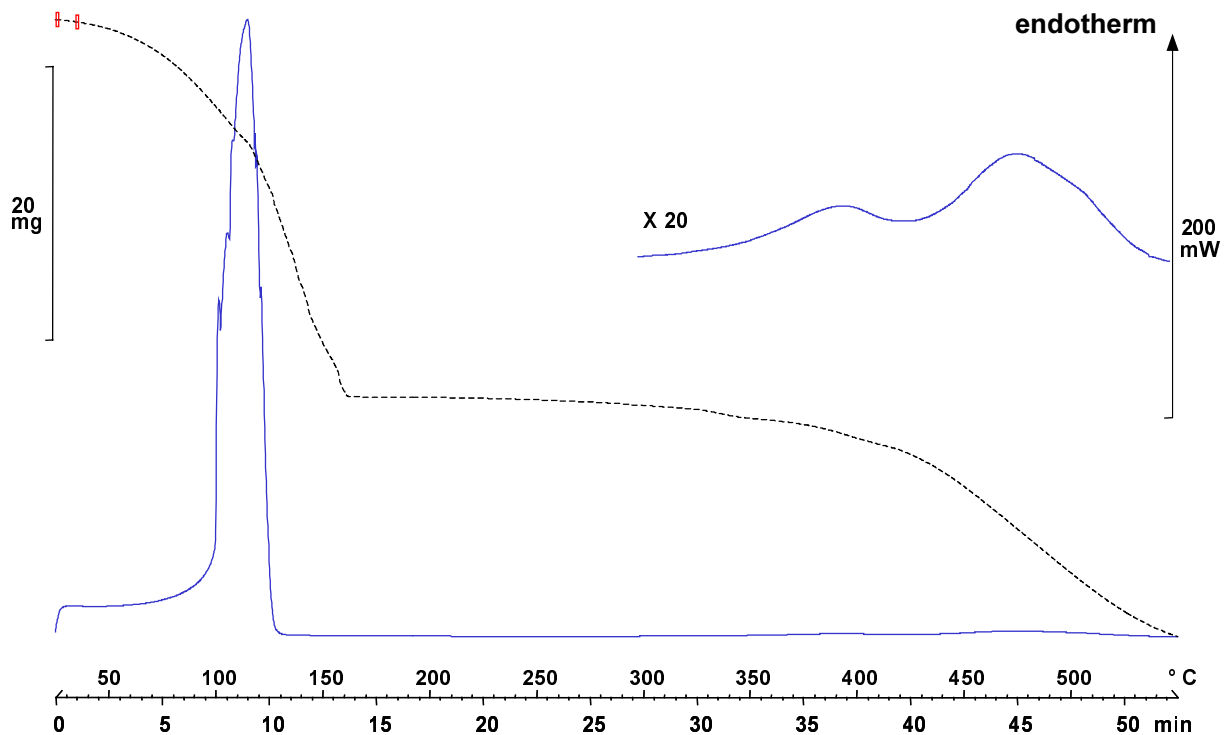


Abb. 101 DSC-Analyse von Siliconölemulsionen (Bsp. Shinetsu KM 740, 36%)
Linie: DSC; gestrichelt: TGA-Kurve als Vergleich

In der gleichen Darstellung einer anderen Emulsion Abb. 101 ist als Unterschied festzustellen, daß der Siliconölabbau zweiphasig verläuft. Zwei schwache endotherme Prozesse können oberhalb von 300° C detektiert werden. Anscheinend liegen unterschiedliche Fraktionen von Siliconöl vor oder reine Verdampfungsprozesse werden von der Pyrolysephase differenziert, wie dies schon bei TGA-Analysen leichter Siliconöle zu beobachten war.

Kurven aus isothermen DSC-Experimenten bei 250, 300 und 350° C konnten auf Grund ihrer fehlenden charakteristischen Effekte keiner Auswertung unterzogen werden.

Es muß daraus geschlossen werden, daß die Wärmestromkalorimetrie für die Aufklärung thermisch induzierter Prozesse in Siliconölen und Emulsionen nur wenig geeignet ist. Die geringe Einheitlichkeit und die Natur der untersuchten Probensubstanzen erlaubten keine signifikante Analyse von Wärmestrom-assoziierten Veränderungen in der Probe. Weitere Analysen wurden daher nicht durchgeführt.

14.3.5 TG-Analyse von Silikonölemulsionen

Neben der Untersuchung der Thermostabilität von PDMS durch die Analyse von reinen Silikonölen wurden auch vergleichende Experimente mit kommerziellen Silikonölemulsionen durchgeführt. Da die Einbrennsilikonisierung mit wäßrigen Emulsionen von Silikonölen durchgeführt wird, ist es sinnvoll, diese Produkte auf ihr thermisches Verhalten bzw. ihre Thermostabilität hin zu untersuchen.

Berichte über thermogravimetrische Analyse von Silikonölemulsionen sind im Gegensatz zu den reinen Silikonölen in der Literatur nicht zu finden. Untersucht wurden aber andere Emulsionen, wie z.B. Cremes. Junginger et al. [228] differenzierten mit Thermogravimetrie verschiedene Anteile von Wasser in O/W-Emulsionen, welche einem interlamellaren, fixierten und einem freien Bulkanteil zugeschrieben wurden. Beide Anteile konnten auch quantifiziert werden.

Die Ausgangskonzentration der unverdünnten Emulsion beträgt in der Regel 36%.

Vor dem Einsatz der Emulsionen zur Glassilikonisierung werden diese mit Wasser für Injektionszwecke verdünnt. Die hergestellten Konzentrationen liegen zwischen 1 und 3%.

Die Silikonölemulsionen stellen analytisch gesehen einen viel komplexeren Fall als reine Öle dar, da sie aus mehreren Komponenten bestehen. Die meisten kommerziell erhältlichen Silikonölemulsionen enthalten mittelviskose Silikonöle zwischen 100 und 1000 cSt. Weitere Bestandteile sind nichtionische Emulgatoren verschiedener Typen mit Polyethylenglycol-Ketten im Molekül. Teilweise werden auch Konservierungsstoffe zugesetzt.

14.3.6 Analyse unverdünnter Silikonölemulsionen in N₂ und künstlicher Luftatmosphäre

14.3.6.1 Emulsionen (36%) in N₂

Die unter 14.2.1.2 genannten handelsüblichen Silikonölemulsionen für medizinisch-pharmazeutische Zwecke wurden unmittelbar vor der Messung eingewogen und anschließend einer Heizrate von 2 K/min unterzogen. Alle Analysen wurden sowohl in künstlicher Luft als auch in Stickstoff durchgeführt. Zu bedenken ist, daß die Dow Corning- und die Shinetsu-Emulsion Silikonöl der Viskosität 350 cSt., die Baysilone-Emulsion aber ein 100 cSt.-Silikonöl enthält.

Zunächst wurden die Substanzen im N₂-Strom aufgeheizt. Bei der Gegenüberstellung der TG-Kurven aller drei Hersteller sind Unterschiede zu bemerken. Die Verläufe konnten bei mehrfachen Versuchen (n = 3) reproduziert werden und sind damit als charakteristisch anzusehen.

Alle zeigen vom Beginn an einen Massenverlust, der bei ca. 140° C abgeschlossen ist. Dieser Massenverlust hat keinen gleichmäßigen Verlauf, vielmehr kommt es zu Abschnitten stärkeren und schwächeren Gewichtsverlustes. Diese Teilverluste sind den oben erwähnten Wasserabgaben von freiem respektive interlamellar gebundenem Wasser zuzuschreiben.

Die zunächst flach abfallenden Kurven erleiden bei ca. 100° C einen Knick, ab dem der Verlauf deutlich steiler wird. Bis zu diesem Zeitpunkt werden die Emulsionen durch Abgabe freien Wassers sukzessive eingedickt.

Beim Siedepunkt des Wassers setzen nun Effekte ein, die das interlamellare Wasser freisetzen. Bei der Analyse im Tiegel stellt die viskose, eingedickte Substanz möglicherweise auch eine Diffusionsbarriere für das noch vorhandene Restwasser dar, welche nur eine allmähliche Abgabe erlaubt. Bei 140° C ist dieser erste große Massenverlust abgeschlossen.

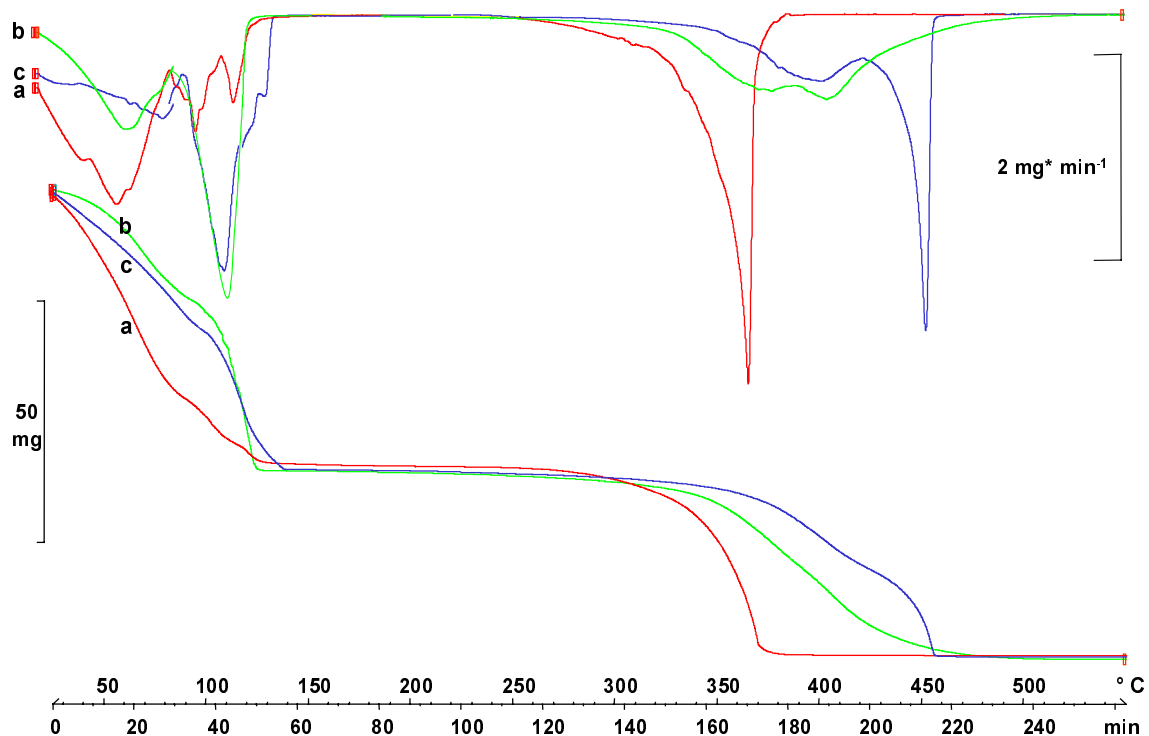


Abb. 102 Thermogravimetrische Meßkurven von drei 36%igen Silikonölemulsionen, oben: 1. Ableitung; unten: TG-Kurven
a) Dow Corning (rot); b) Baysilone (grün); c) Shinetsu (blau)

In der vorangehend beschriebenen Phase kam es teilweise zu siedeverzugartigen Störungen, bei denen Teile des Untersuchungsgutes ausgeschleudert wurden und deswegen hohe Schwankungen auftraten.

Es wurde später festgestellt, daß durch die Analyse in Tiegel mit gelochten Deckeln diese Effekte ausgeschaltet und die Ergebnisse besser reproduziert werden können, allerdings ändert sich dabei auch der quantitative Verlauf des TG-Messsignals. Für die vergleichenden Untersuchungen wurden daher die Werte aus den Analysen im offenen System verwendet.

In dem sich anschließenden Temperaturabschnitt kann davon ausgegangen werden, daß im wesentlichen nur noch die Bestandteile Silikonöl sowie die Emulgatoren anwesend sind.

Im höheren Temperaturbereich hat der TG-Verlauf einen sehr individuellen Charakter. Auffällig ist der steile Abfall im Diagramm der Dow Corning-Emulsion. Der bei ca. 270° C einsetzende Effekt ist bei 370° C bereits abgeschlossen (dies wurde bei der Analyse reiner

Silikonöle nie beobachtet). Eine direkte Gegenüberstellung folgt in Abschnitt 14.3.9. Es läßt sich vermuten, daß die Anwesenheit der Emulsionshilfsstoffe die Stabilität des enthaltenen Polydimethylsiloxans stark herabsetzt.

Davon abweichend verhält sich das Shinetsu-Silikonöl. Der später einsetzende Abbau verläuft deutlich flacher und in zwei Stufen. Die zweite, steilere Stufe ist bei ca. 475° C abgeschlossen. Oberhalb dieser Marke sind bei keinem der drei Produkte weitere Massenverluste zu erkennen.

Auch bei der Baysilone-Emulsion setzt der Effekt des Silikonabbaus schon unterhalb von 300° C ein und verläuft ebenfalls in zwei Stufen bis zu einer Temperatur von ca. 450° C, hier jedoch steil beginnend und anschließend flacher. Der Silikonölabbau in der Baysilone-Emulsion verläuft daher trotz geringerer Viskosität (100 cSt.) mit geringerem Umsatz/Zeit als bei den Emulsionen mit 350 cSt.-Basisöl.

Die charakteristischen Kurvenverläufe lassen erkennen, daß die Stabilität von Silikonölen in Emulsion stark von ihrer individuellen Zusammensetzung abhängt. Das Öl der Shinetsu-Emulsion erweist sich dabei als thermostabiler gegenüber den anderen Produkten. Der zweistufige Verlauf läßt sich auf überlagernde Verdampfungs- und Pyrolyseprozesse oder aber auf kinetisch unterschiedliche Abbauphasen zurückführen.

Die 1. Ableitungen der TG-Kurven zeigen für alle Emulsionen, daß im vorderen Teil zwei unterschiedlich gesteuerte Vorgänge stattfinden (Bulk- und interlamellares Wasser). Die Grenztemperatur ist aus dieser Darstellung besser abzulesen, sie liegt ziemlich nahe bei 100° C. Der Vergleich der Massenverluste bei höheren Temperaturen zeigt bei Baysilone und Shinetsu die Zweiphasigkeit der Reaktion gegenüber dem Einphaseneffekt bei Dow Corning. Wie auch bei den reinen Silikonölen ist anzunehmen, daß in der ersten Phase zwischen 300° C und 400° C Pyrolyse und Verdampfungsvorgänge nebeneinander stattfinden, während bei dem sich anschließenden Massenverlust Pyrolysevorgänge dominieren.

Der schnell voranschreitende Abbau des Dow Corning Silikonöls zeigt, daß die Anwesenheit von Hilfstoffen hier stärker katalytisch wirkt als bei den anderen Produkten.

14.3.6.2 Emulsionen (36%) in künstlicher Luft

Ein anderes Bild ergibt sich bei den in künstlicher Luft aufgenommenen Daten, die in Abb. 103 gezeigt werden. Bei der Wasserabgabe im ersten Teil wird nun zunächst schneller Substanz freigesetzt. Nach dem bereits im Inertgas beobachteten Knick bei 100° C fällt dann die Kurve steil ab und geht wiederum bei ca. 140° C in eine waagerechte Spur über. Der Verlauf ist für alle Proben qualitativ gleich. Der geringe Verlust der Dow Corning-Probe resultiert aus einer Konzentration der Probe durch Verdunsten vor dem Beginn der Analyse.

Bei 350° C wird in der O₂-haltigen Atmosphäre beim Shinetsu-Öl wieder der thermooxidative Effekt durch eine Rundung erkennbar (siehe dazu 14.3.3).

Insgesamt findet die Massenabgabe mit geringeren Umsätzen statt, wie dies auch bei den reinen Silikonölen sichtbar war. Der Grund dafür ist, daß während dieser Phase sowohl Abbau durch Pyrolyse als auch Massenzunahme durch Oxidation erfolgt.

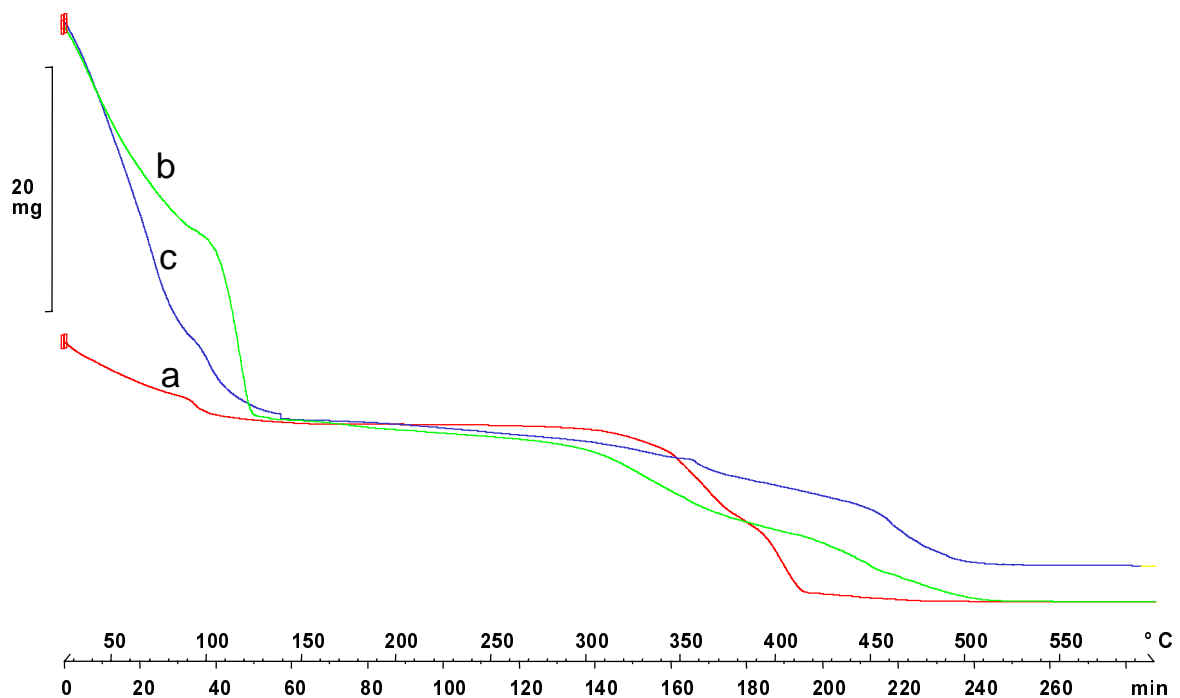


Abb. 103 Thermogravimetrische Kurven 36%iger Silikonölemulsionen unter Luftatmosphäre
a) Dow Corning; b) Baysilone; c) Shinetsu

Auch bei Analyse in Luft schließt sich bei Baysilone und Shinetsu ein langsam verlaufender zweistufiger Zersetzungsprozess an, der bei ca. 500° C abgeschlossen ist. Der Massenverlust des Dow Corning Silikonöls verläuft deutlich steiler, aber ebenfalls zweistufig. Die Reaktion ist deswegen auch schon ca. 100° C früher abgeschlossen.

Für die Ausbildung der ersten Stufe sind möglicherweise die noch vorhandenen Emulgatoren verantwortlich, die hier gemeinsam mit Silikonöl zersetzt werden. Der Endpunkt aller Pyrolysereaktionen liegt ca. 50° C höher als bei Analyse unter Stickstoff.

Die Stufe des Silikonölabbaus ist insgesamt flacher, da die Reaktion hier nicht nur zur Bildung volatiler Fragmente führt, sondern auch anorganisches, nicht flüchtiges Material durch Oxidation gebildet wird. Aus der TG-Darstellung ist nicht erkennbar, wie stark der finale Massenverlust ist. Wie auch bei den reinen Silikonölen bleiben oxidierte anorganische Bestandteile im Tiegel zurück. Sie haben einen Anteil von ca. 10 -15% der Ausgangsmasse. Der Gesamtverlust des Silikonölanteils ist also höher als bei den reinen Silikonölen unter gleichen Bedingungen.

Beim Vergleich der TG-Kurven, die unter Inertgas und oxidierenden Bedingungen gemessen wurden, läßt sich keine wesentliche Destabilisierung des Emulsionssystems durch den Sauerstoffeinfluß feststellen. Der Silikonölabbau als kritischer Parameter in den Emulsionen setzt unter Luft nicht erkennbar früher ein als unter Stickstoff. Bei den reinen Silikonölen (siehe 14.3.3) war demgegenüber durchaus eine Absenkung der Aktivierung dieser Abbaureaktion zu beobachten, jedoch bewegte sich diese unter Stickstoffeinfluß in einem wesentlich höheren Bereich als bei Analyse der Emulsionen unter Stickstoff. Es liegt daher

nahe, daß die Anwesenheit der Emulsionshilfsstoffe hier den überwiegenden destabilisierenden Einfluß hat (siehe auch unter 14.3.9).

Zu bedenken ist außerdem, daß durch die Thermogravimetrie nicht sichtbar gemacht werden kann, inwieweit Silikonöl oxidativ verändert wird, ohne daß signifikante Massenverluste eintreten. So könnten unter dem Einfluß der heißen Luft beim Silikonöl durchaus Umsetzungen stattfinden, die aber nicht zu Substanzverlusten führen.

14.3.7 Analyse verdünnter Silikonölemulsionen (1%) unter N₂ und O₂

Die Emulsionen für die hier vorgestellten Analysen wurden vor der Messung auf eine Konzentration von 1% verdünnt (siehe 14.2.1.2). Alle Proben wurden einer Heizrate von 2 K/min sowohl in Stickstoff als auch in künstlicher Luftatmosphäre unterzogen.

Durch die Analysen mit 1%igen Emulsionen sollte herausgefunden werden, inwieweit sich die Ergebnisse aus den Analysen unverdünnter Emulsionen auf die in Wirklichkeit verwendete Emulsion übertragen lassen oder ob grundsätzliche Unterschiede sichtbar sind. Durch die starke Verdünnung des Silikonöls in der Emulsion wird es schwieriger, signifikante Effekte durch Thermogravimetrie nachzuweisen, da der hauptsächliche Massenverlust hier vom Wasser ausgeht.

In Abb. 104 wird am Beispiel der Silikonölemulsion Dow Corning 365 gezeigt, wie sich die TG-Kurven in verdünntem und unverdünntem Zustand unterscheiden.

Im Bereich der Wasserverdampfung ist ein deutlicher Unterschied zwischen der unverdünnten und der 1% Emulsion zu erkennen. Die Wasserabgabe verläuft wesentlich steiler als bei den Emulsionen im Ausgangszustand. Der zugehörige Massenverlust ist bei der Siedetemperatur des Wassers bereits abgeschlossen, während sich bei den unverdünnten Emulsionen oberhalb von 100° C weitere unregelmäßig verlaufende Massenverluste anschließen, die bei ca. 150° C beendet sind.

Man ersieht hieraus, daß es bei den stark verdünnten Emulsionen nicht mehr zum Einschluß interlamellaren Wassers kommt, welches teilweise erst oberhalb von 100° C abgegeben wird. Hierfür ist die Emulgatorkonzentration zu gering. Es ist auch möglich, daß bereits in dieser Phase andere in der Emulsion enthaltene Substanzen, wie Emulgatoren oder Konservierungsstoffe, durch Zersetzung oder Verdampfung zum Massenverlust beitragen.

Weitere wesentliche Unterschiede sind nicht erkennbar. Inwieweit bei der Einbrennsilikonisierung zunächst eine Konzentration stattfindet, läßt sich nicht sagen. Es ist aber wahrscheinlich, daß das Wasser als erster Teil der Emulsion zügig abgegeben wird. Der Film auf den Behältnisinnenflächen hat auch eine wesentlich größere Oberfläche als die im Tiegel während des TG-Experimentes

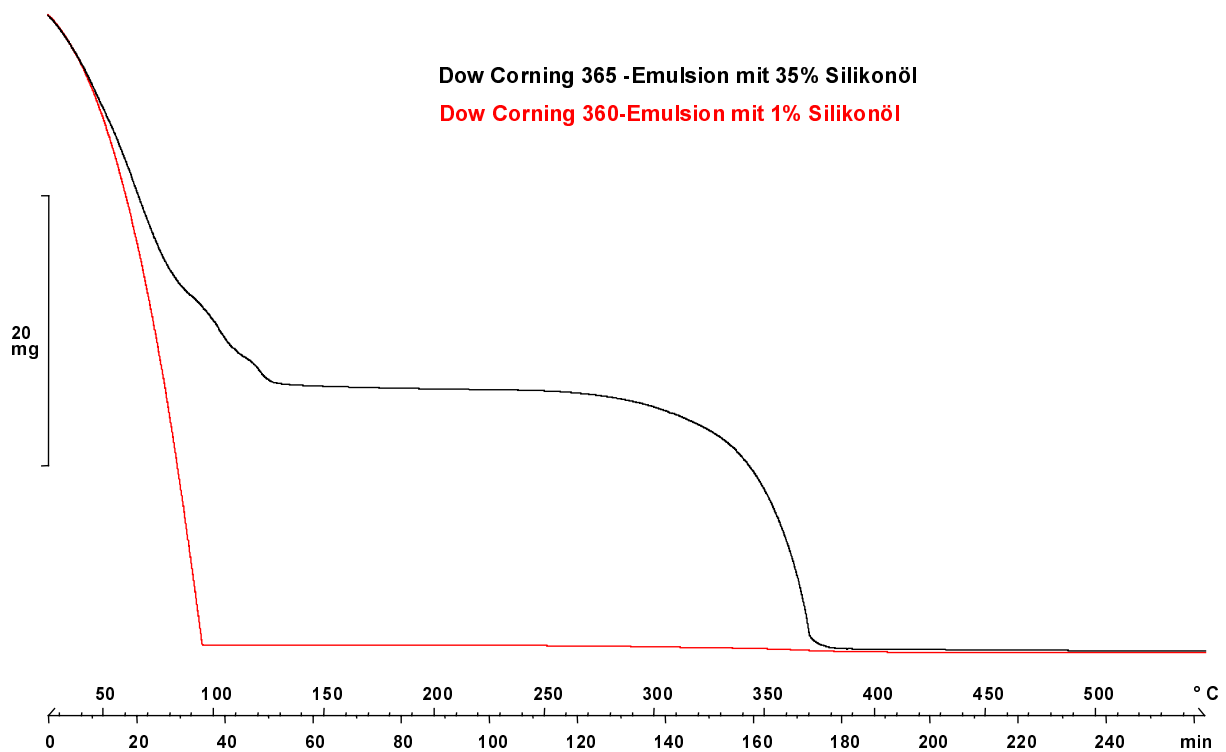


Abb. 104 TG-Kurven einer Silikonölemulsion (Bsp.: DC-365) mit 35% und 1% Silikonöl (beide in Stickstoff-Atmosphäre)

Obwohl der dem Silikonöl zugeordnete Massenverlust in verdünntem Zustand nur noch schwach zu sehen ist, findet er grundsätzlich im gleichen Temperaturintervall statt (siehe dazu Abb. 105).

Ein weiterer Vergleich zeigt die vergrößert dargestellten TG-Kurven der einprozentigen Emulsionen von Bayer, Dow Corning und Shinetsu (Abb. 105). Betrachtet man hier den Silikonölmasseverlust oberhalb von ca. 250° C, ergeben sich keine Unterschiede zum unverdünnten Material. Die typischen Charakteristiken wie der steile und schnelle Abfall bei der Dow Corning-Ware und der langgezogene, mehrstufige Verlauf bei der Shinetsu-Emulsion zeigen, daß sich dieses Verhalten bei starker Verdünnung nicht verändert.

Sie erlauben damit auch den Schluß, daß die entsprechenden Kurven unverdünnter Silikonölemulsionen in diesem Bereich als Interpretationsgrundlage zulässig sind und keine konzentrationsabhängigen Effekte auftreten.

Ebenfalls dargestellt sind die stark vergrößerten TG-Kurven für die in Luftatmosphäre gemessenen, verdünnten Silikonölemulsionen. Auch hier lassen sich die Grundzüge des Kurvenverlaufs der konzentrierten Emulsionen wiederfinden und im Vergleich mit den N₂-Daten sind, wie auch oben diskutiert, Unterschiede erkennbar. Die Feinstruktur geht allerdings genauso verloren wie bei den unter N₂ gemessenen Kurven.

Für eine detaillierte Interpretation ist es also notwendig und sinnvoll, die unveränderten 36%igen Silikonölemulsionen einzusetzen. Die Konzentrationseffekte beim Wasser sind dabei zu vernachlässigen.

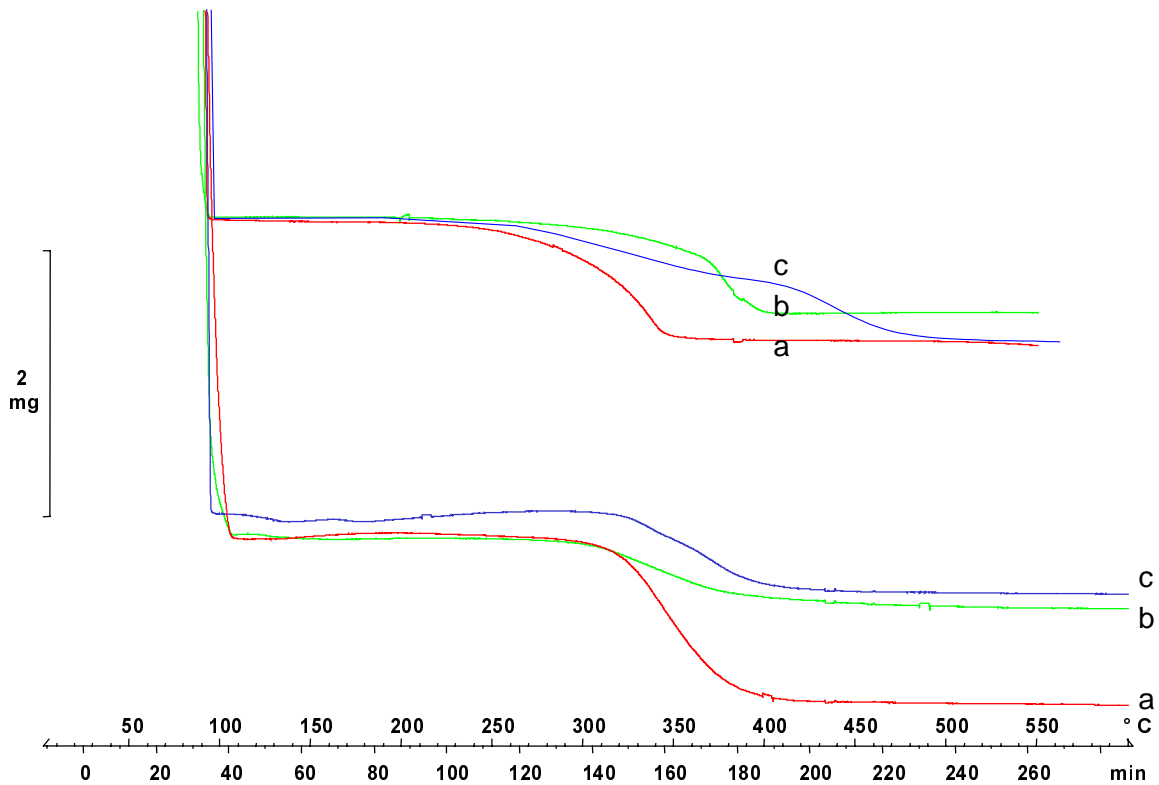


Abb. 105 TG-Kurven von verdünnten Silikonölemulsionen (1%)
 unten: in Luft; oben: unter Stickstoff
 a) Dow Corning; b) Baysilone; c) Shinetsu

14.3.8 Quantitative Betrachtungen

Für die Bewertung des Silikonisierungsergebnisses ist vor allem Art und Menge des auf der Glasoberfläche zurückbleibenden Silikonfilmes von Bedeutung. Da bei Temperaturen von über 300° C von einer vollständigen Wasserverdampfung auszugehen ist, kann die quantitative Betrachtung der Vorgänge im niedrigen Temperaturbereich vernachlässigt werden. Während der TG-Analyse in Tiegeln finden dabei auch wenig kontrollierbare Vorgänge durch Siedeverzug statt, welche die Meßkurven in diesem Bereich nur schwer reproduzieren lassen.

Wichtiger für eine Korrelation von TG-Analyse und realer Einbrennsilikonisierung sind daher die Effekte im hohen Temperaturbereich, bei denen das Silikonöl einen teilweisen Massenverlust erleidet. Hier ist die detaillierte Analyse der Massenverluste mit verdünnten Silikonölemulsionen nicht sinnvoll, denn bei einer üblichen Einwaage von 50 mg bleiben nur 0.5 mg Silikon nach Verdampfen der wäßrigen Phase zurück. Die Massenverluste innerhalb dieses Bereiches sind zu klein für eine Auswertung in einzelnen Teilbereichen.

Zum quantitativen Vergleich der 36%igen Emulsionen wurden Massenverluste in verschiedenen Temperaturbereichen betrachtet.

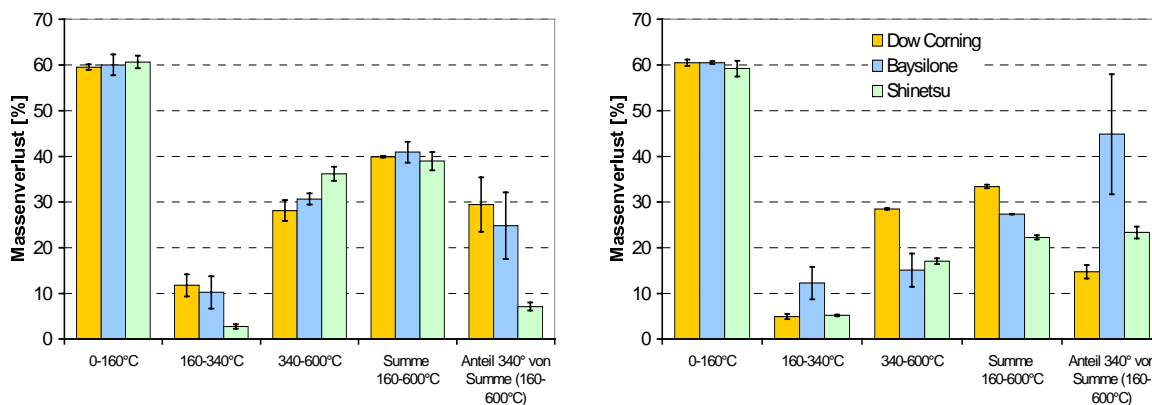


Abb. 106 Massenverluste kommerzieller Silikonölemulsionen in einzelnen Temperaturbereichen links: unter N₂; rechts: in künstlicher Luft
Säulengruppierung: links: Dow Corning; Mitte: Baysilone; rechts: Shinetsu

Für die Betrachtung der Stabilität ist vor allem der Temperaturbereich oberhalb 160° C wichtig. Die Wasserverdampfung verläuft, wie an Hand der TG-Kurven festgestellt, in zwei Stufen mit großen Schwankungen. Die Massenabnahme beider Bereiche führt in allen Fällen (O₂ und N₂) zu einem Defizit entsprechend der nominellen Zusammensetzung von ca. 60% Wasser. Die eigentlichen Unterschiede erkennt man in den höheren Temperaturbereichen. Im Inertgas sind die Verluste bei Baysilone und Dow Corning etwa gleich groß und betragen absolut ungefähr 10%. Shinetsu verhält sich deutlich stabiler mit Verlusten von nur ca. 3% absolut.

In Luftatmosphäre sind die Verluste allgemein geringer, da hier auch gleichzeitig eine Massenzunahme durch Oxidation erfolgt. Als Unterschied bemerkenswert ist hier der geringere Verlust bis 340° C bei Dow Corning. Baysilone und Shinetsu erleiden oberhalb von 340° C einen deutlich geringeren Massenverlust.

Die jeweils rechten beiden Säulengruppen entsprechen der Summe der Massenverluste aller nichtwässrigen Bestandteile in Silikonölemulsionen und dem relativen Anteil daran bis 340° C. Die Betrachtung relativer Massenverluste an der 340° C-Marke zeigt den Einfluß der beiden Atmosphären.

Ebenso wie der Anteil der bis 340° C verlorenen Masse bei Dow Corning in der sauerstoffhaltigen Atmosphäre zurückgeht, nimmt er bei Baysilone und Shinetsu merklich zu. Diesen uneinheitlichen Befund zu erklären, ist schwierig und wegen der deutlichen Schwankungen auch unsicher. Ein eindeutiger Einfluß der atmosphärischen Umgebung wie bei den reinen Silikonölen kann aus diesen Daten nicht abgeleitet werden. Das liegt vor allem daran, daß der Abbau des Polydimethylsiloxans im Falle der Silikonölemulsionen durch die katalytische Wirkung anwesender Hilfsstoffe in den Mehrstoffsystemen um mehr als 100° C zu niedrigeren Temperaturen verschoben wird, wie im Abschnitt 14.3.9 gezeigt wird.

In Luftatmosphäre wird die Substanz nicht vollständig verflüchtigt, wie es bei den Silikonölen bereits beobachtet wurde. Es verbleibt ein je nach Produkt unterschiedlich hoher Rückstand von ca. 7, 12 und 18% Feststoff bei Dow Corning, Baysilone bzw. Shinetsu. Das entspricht einem Rückstandsanteil von etwa 18, 30 und 45% bezogen auf die Ausgangsmasse Silikonöl. Für die Produkte Dow Corning und Baysilone liegen Vergleichswerte von den

enthaltenen reinen Silikonölen vor. Diese hinterließen bei Analyse unter gleichen Bedingungen Rückstände von 45-50%. Vergleichend betrachtet führt also der thermische Abbau von Silikonölen in Emulsionen zu einem stärkeren Abbau in flüchtige Fragmente, wohingegen die reinen Basisöle stärker oxidiert und damit in anorganisches Material umgesetzt werden.

Dennoch ist der anwesende Sauerstoff, auch wenn er zu keinen Massedefiziten führt, als wichtiger Einflußfaktor auf die Umsetzung von PDMS nicht zu vernachlässigen.

14.3.9 Vergleiche von Silikonöl und Silikonöl in Emulsion

14.3.9.1 Silikonöl und Emulsion unter N₂

Untersucht wurde auch das Verhalten von reinen Silikonölen im Vergleich zu Silikonölen in Emulsion. Dazu wurden für die Cow Corning sowie die Bayer-Emulsion die enthaltenen Öle unter gleichen Bedingungen analysiert. Diese waren einzeln auch schon bei der Erstellung der Viskositäts-Flüchtigkeits-Relation (14.3.1.1) bewertet worden.

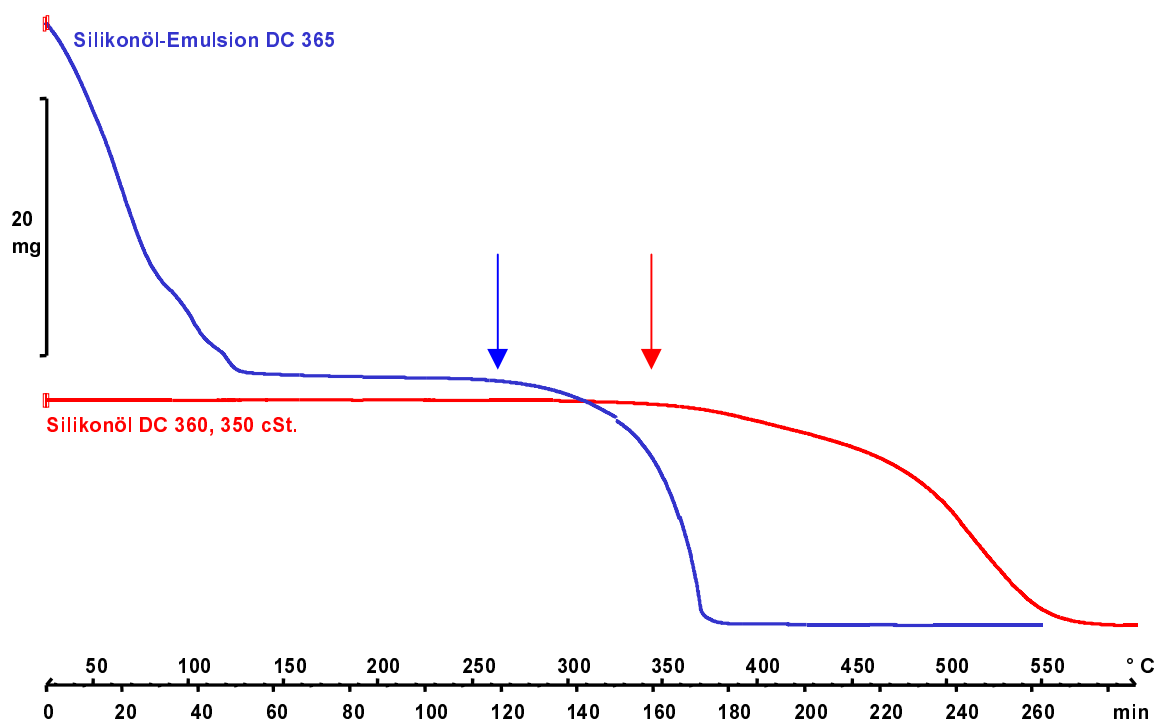


Abb. 107 Vergleich des thermischen Abbaus eines mittelvviskosen (350 cSt.) Silikonöls der Firma Dow Corning in Emulsion und als reines Öl (Stickstoff-Atmosphäre)

Aus Abb. 107 ist eindrucksvoll ersichtlich, wie stark die Pyrolysetemperatur von Polydimethylsiloxan in einer Emulsion gegenüber dem reinen Öl erniedrigt wird. Verglichen wurden im gezeigten Beispiel die TG-Kurven bei Analyse im Stickstoffstrom.

Der Beginn eines Massenverlustes (Pfeile) tritt beim Silikonöl der Emulsion bereits bei ca. 250° C gegenüber ungefähr 300° C beim reinen Öl ein. Man kann jedoch nicht zuordnen, ob die früh eintretenden Massedefizite durch den Abbau der Emulgatoren oder des Silikonöls

verursacht werden. Das gesamte Produkt ist bei 375° C umgesetzt, wohingegen der Endpunkt beim reinen Öl erst bei ca. 550° C erreicht ist. Diese Gegenüberstellung zeigt, wie stark sich die katalytische Wirkung der Emulgatoren bei Temperaturen oberhalb von 300° C bemerkbar macht.

Die am Beispiel der Produkte von Dow Corning gezeigten Unterschiede der Stabilität von Silikonölen und Emulsionen bestanden ebenso für das Produktpaar Baysilone-Ölemulsion-H/ Baysilone-Öl-M-100. Für die Emulsion der Fa. Shinetsu stand das darin enthaltene Silikonöl in reiner Form nicht zur Verfügung, so daß kein direkter Vergleich möglich war.

14.3.9.2 Silikonöl und Emulsion in Luft

In Abb. 108 wird am gleichen Produktpaar dargestellt, wie sich die Substanzen im O₂-haltigen Umfeld verhalten.

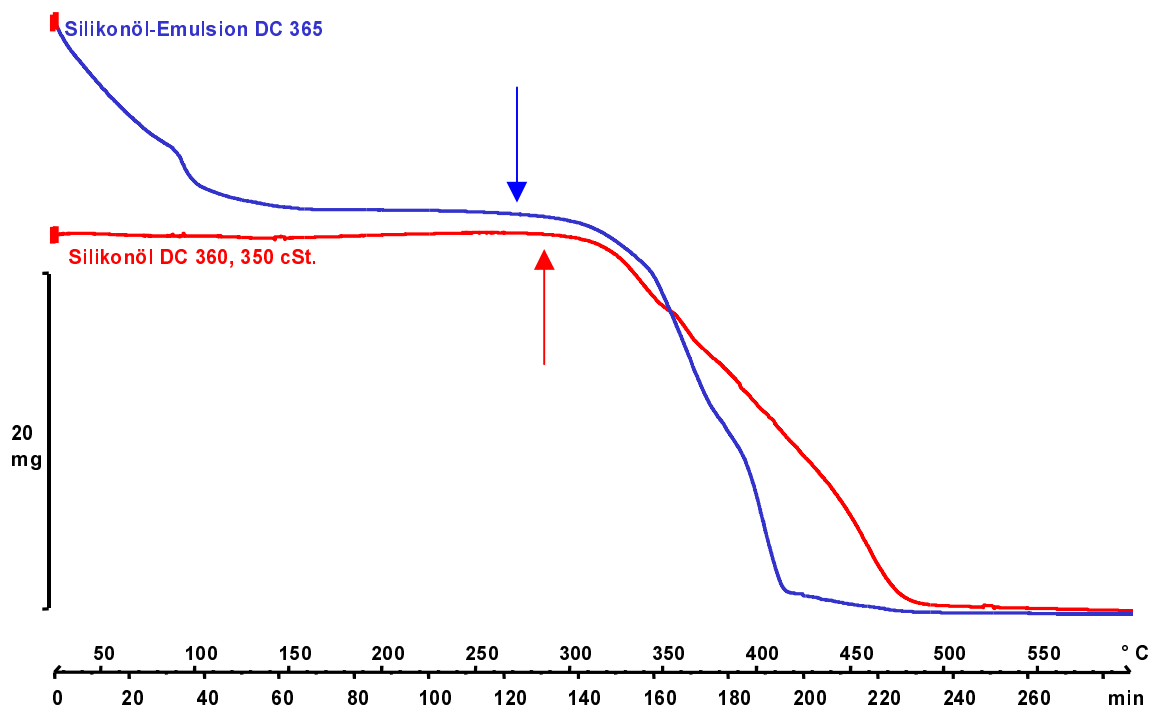


Abb. 108 Vergleich der thermischen Abbaus eines mittelviskosen (350 cSt.) Silikonöls der Firma Dow Corning unter Luft-Atmosphäre in Emulsion und als reines Öl

Aus dem Vergleich der beiden Produkte im O₂-haltigen Gasstrom kann man ersehen, daß keine weitere Destabilisierung des Silikonöls durch den Einfluß der oxidierenden Umgebung ersichtlich ist. Gerade im Bereich von üblichen Einbrenntemperaturen zwischen 300 und 350° C ist der Kurvenverlauf des Silikonöls aus Emulsion und als isoliertes Produkt fast identisch.

Auch hier ist die Bewertung am Beispiel von Dow Corning ohne Einschränkung auf die Baysilone-Produkte qualitativ übertragbar.

Im Vordergrund bei der Betrachtung der Thermostabilität von Silikonölemulsionen steht klar der Einfluß von gleichzeitig anwesenden, katalysierend wirkenden Emulgatorbestandteilen, die den Pyrolyseprozess beschleunigen und den Abbau früher einsetzen lassen.

Demgegenüber kann ein Einfluß des Sauerstoffes auf den Massenverlust (während des Einbrennens) basierend auf den TG-Ergebnissen nicht gezeigt werden, obwohl bei reinen Silikonölen ein signifikant größeres Massendefizit bei hohen Temperaturen in Luft festgestellt wurde.

14.3.10 TG – MS Verdampfungsstudien

In den voranstehenden thermogravimetrischen Studien konnte aus der Qualität und Quantität von Massenverlusten bei Silikonölen und Ölemulsionen eine weitreichende Bewertung der Thermostabilität dieser Produkte erfolgen. Neben der Erfassung der Massenabnahme ist für eine weiter differenzierte Aussage die Kopplung einer strukturanalytischen Detektion hilfreich. Für die sogenannte EGA (evolved gas analysis) existiert die Möglichkeit der Kopplung eines FTIR- oder Massenspektrometers an die Thermowaage. Mit der letztgenannten Technik wurden Analysen an Silikonölemulsionen durchgeführt. Alle Analysen erfolgten unter Stickstoff-Begasung.

Die evolvierten gasförmigen Moleküle der Untersuchungssubstanz gelangen dabei über eine beheizte Transferkapillare in die Ionenquelle eines Massenspektrometers. Es kann sich dabei sowohl um unzersetzt verdampfte Moleküle wie auch um pyrolytisch entstandene Fragmente handeln.

14.3.10.1 Auffindung von Tracer-Fragmenten für die MS-Detektion

Bei der vorliegenden Meßanordnung ist es nicht möglich, in hoher Geschwindigkeit Massenspektren über einen größeren Bereich zu scannen. Eine hohe Empfindlichkeit erreicht man deswegen nur durch das Monitoring einzelner ausgewählter Massenspuren, die für die betreffende Substanz charakteristisch sind. Daher muß man zunächst typische Massen auswählen, die für die Detektion im SIM-Modus (=selected ion monitoring) geeignet sind.

Ziel war, die Volatilisierung der verschiedenen Substanzgruppen Wasser, Emulgatoren und Silikonöl sichtbar machen zu können. Für jede Substanz müssen deshalb vorher die Massen für das Monitoring ausgewählt werden.

14.3.10.1.1 Tracer für Polydimethylsiloxan

Aus der Literatur ist bekannt, daß bei der pyrolytischen Zersetzung von Polydimethylsiloxan v.a. cyclische Dimethylsiloxane mit 3 –9 Siloxaneinheiten (=D₃-D₉) in abnehmender Menge sowie größere Cyclen in geringen Anteilen gebildet werden. Der Nachweis und die Quantifizierung kann durch gaschromatographische Trennung der Pyrolyseprodukte geführt werden oder direkt mit kombinierter Pyrolyse-GC-MS erfolgen. In einigen Studien [220,224,229] wurden neben der TG-Analyse die Anteile der jeweils gebildeten Fragmente in Abhängigkeit vom Molekulargewicht, von den Endgruppen und von der Anwesenheit katalytisch wirksamer Substanzen gaschromatographisch quantifiziert.

Die Pyrolyseeigenschaften von PDMS wurden auch direkt mittels Pyrolyse-GC analysiert [230,231,116]. Mit der gleichen Methode wurden weiterhin verzweigte Polymethylsiloxane [232,233], Siloxangummi [234], Plasma-polymerisierte Polysiloxane [235] und Degradationsprodukte von stationären GC-Phasen [236,237] untersucht.

Da bei einer thermischen Zersetzung von Silikonöl mit dem Auftreten größerer Mengen der Siloxane D3, D4 usw. zu rechnen ist, wurden die EI-Massenspektren dieser Substanzen auf charakteristische Fragmente hin geprüft.

Für eine spezifische Detektion wurden die Fragmente m/z 73, 96, 133 und 147 ausgewählt, da sie typisch für Pyrolyseprodukte, aber auch für unzersetzte Siloxane sind.

14.3.10.1.2 Tracer für Emulgatoren

Basierend auf den allgemeinen Angaben, daß alle Emulgatoren Polyethylenglycol-Seitenketten enthalten, konnten typische Fragmente für das Monitoring gefunden werden (Formeln und Strukturanalyse: siehe 15.2, Abb. 113 und 15.4.2). Bei der Pyrolyse der Emulgatoren werden diese Seitenketten bevorzugt zu Glycolmonomeren abgebaut, die in den Massenspektren als Fragmente bei m/z 43, 44 und 45 auftauchen.

Die TG-MS-Analyse von Polysorbat 20 und Triton-X-100® als Vertreter der Stoffklassen von Detergentien in der Emulsion Dow Corning 365 (siehe dazu 15.4.2) bestätigte diese Theorie durch das intensive Auftreten von peaks bei den genannten Massenzahlen. Die sehr intensive Massenspür m/z 43 wurde als Indikator für die Zersetzung von Emulgatoren ausgewählt.

14.3.10.1.3 Tracer für Wasser

Das Auftreten von Wasserdampf läßt sich empfindlich und problemlos durch das Monitoring der Massenspuren m/z 17 und m/z 18 verfolgen. Für die Verfolgung des Wasseraustritts beim Erhitzen der Emulsionen wurde daher die Masse 18 beobachtet.

Die Validität der Methodik wurde an den einzelnen Substanzen durch Monitoring der Fragmente für alle drei Komponenten geprüft.

14.3.10.2 Ergebnisse

Zunächst erfolgt die Diskussion der Emulsion Baysilone, dargestellt in Abb. 109. Das Beispiel Baysilone zeigt, daß das Ion m/z 18 für die Detektion von Wasser geeignet ist. Gut zu erkennen ist auch, daß die beiden Stufen des ersten großen Massenverlustes gleichermaßen auf Wasser zurückzuführen sind. Die langsame Abgabe des freien Wassers läßt sich gut von der zügigen Freisetzung des zunächst interlamellar festgehaltenen Wassers unterscheiden. Weitere Wasserabgaben werden nicht mehr detektiert.

Interessanter für die Bewertung des Zersetzungsverhaltens von Silikonölen in Emulsion ist die Gegenüberstellung der als Marker für Silikonöl und Emulgatoren verwendeten Massenspuren mit den zugehörigen TG-Kurven.

Der pyrolytische Abbau des Polydimethylsiloxans wird durch die entsprechenden Massenfragmente angezeigt. Nicht dargestellt ist die Kurve des Markers m/z 96, welcher keine peaks in erkennbarer Intensität zeigte. Eine merkliche Detektion von Silikonfragmenten erfolgt erst beim Übergang in den steilen Ast der TG-Kurve (Pfeil 2, ca. 380° C) wohingegen der Emulgator-Tracer schon früher (Pfeil 1, ca. 300° C) ansteigt. Es ist daher möglich, daß der schwach einsetzende Massenverlust zunächst hauptsächlich von Emulgatorbestandteilen ausgeht. Die Maxima der PDMS- und der Emulgatorzersetzung weisen unter diesen Bedingungen eine Differenz von mindestens 50° C auf.

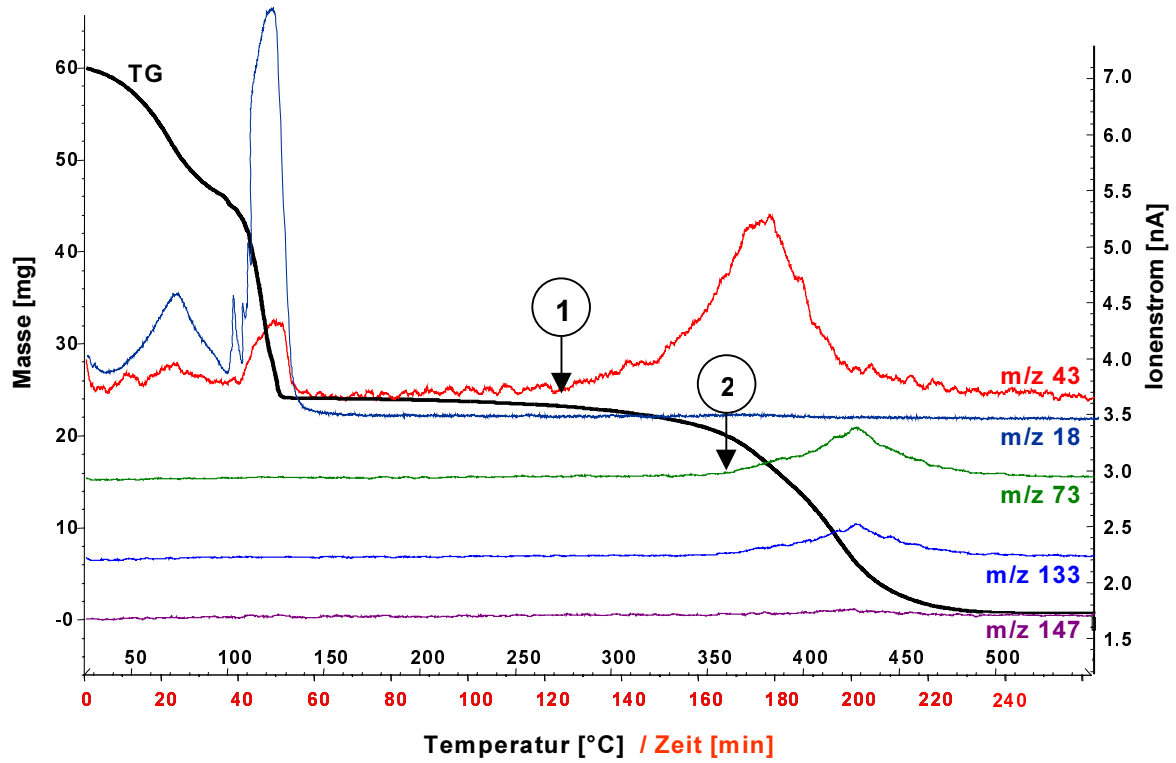


Abb. 109 TG-MS-Analyse von Silikonölemulsionen (2 K/min., N₂): Baysilone-Ölemulsion-H

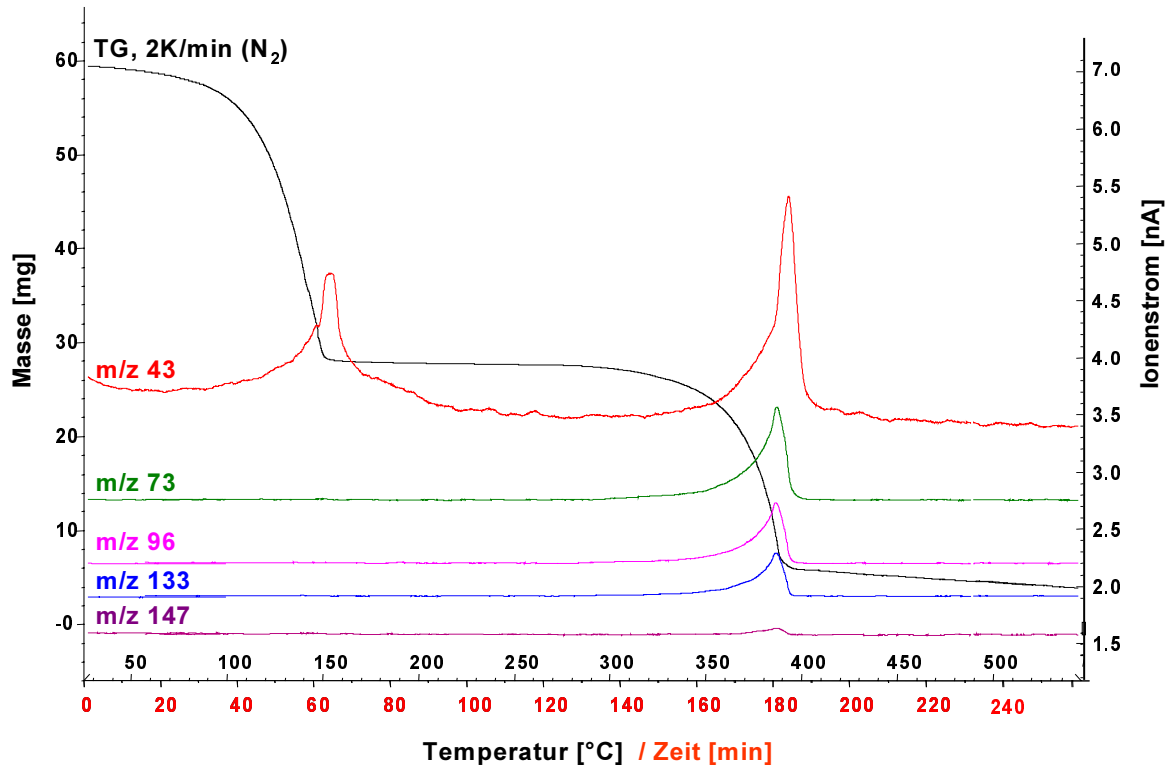


Abb. 110 TG-MS-Analyse von Silikonölemulsionen: Dow Corning 365 Emulsion

Es wird außerdem ein zweites Maximum des Emulgatormarkers festgestellt, welches im Bereich der Abgabe von interlamellarem Wasser liegt. Vor diesem Zeitpunkt werden zwei weitere schwache peaks ausgebildet, wobei deren zweifelsfreie Identifizierung auf Grund der

verrauschten Daten nicht möglich ist. Wahrscheinlich werden aber auch hier schon sehr früh durch hydrolytische Prozesse PEG-Anteile aus den Emulgator-Seitenketten abgespalten. In den folgenden Abbildungen wird Massenspur des Wassers nicht mehr dargestellt.

Die Silikonölemulsion DC 365 mit dem typischen steil abfallenden Profil im höheren Temperaturbereich zeigt Abb. 110. Aus den zugehörigen Verläufen der Markerionen sieht man, daß in dieser Phase das Silikonöl pyrolysiert wird. Ebenso steil wie die Masse abnimmt, steigt die Intensität der detektierten Ionen an. Neben einer unterschiedlichen Intensität sind keine weiteren Unterschiede im Auftreten der verschiedenen Massenfragmente des Silikons zu erkennen.

Die Massenstromkurve des Emulgatormarkers m/z 43 zeigt wie auch bei der Baysilone-Emulsion zwei weit auseinander liegende Maxima. Der Form nach zu urteilen findet eine Hydrolyse von PEG-Ketten der Emulgatormoleküle offensichtlich um so stärker statt, je mehr die Emulsion eingedickt wird.

Bei ca. 150° C ist ein Zeitpunkt maximaler Konzentration der Emulsion erreicht, und dort erreicht das Massensignal m/z 43 das erste Maximum. Nach Freisetzung allen Wassers und mit steigender Temperatur flacht die Kurve allmählich ab, während keine weitere Gewichtsabnahme zu registrieren ist.

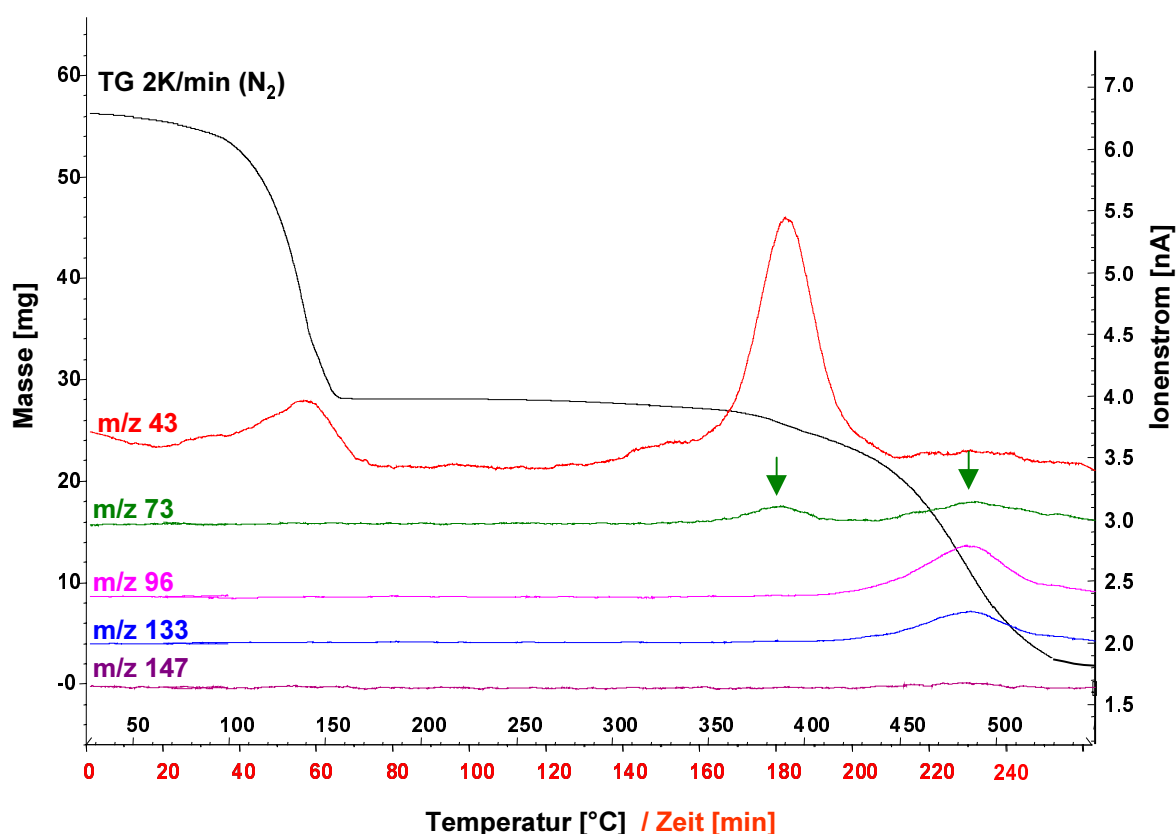


Abb. 111 TG-MS-Analyse von Silikonölemulsionen unter N₂: Shinetsu KM 740

Dieser Effekt kann aber nicht ohne weiteres auf verdünnte Emulsionen übertragen werden, da unklar ist, ob die Zersetzung nicht mit dem Konzentrationseffekt zusammenhängt.

Gleichzeitig mit dem Silikonöl werden die Reste der noch nicht hydrolysierten Emulgatoren zerstört, erkennbar durch das intensive zweite Maximum bei ca. 380° C. Die Kurve ist in ihrer Form von denen der Silikonfragmente nicht zu unterscheiden. Anscheinend werden Silikonöl und Emulgatoren in dieser Phase unter kinetisch gleichen Gesetzmäßigkeiten abgebaut.

Shinetsu (Abb. 111) bietet hinsichtlich der frühen Emulgatorspaltung einen ähnlichen Befund wie Baysilone. Allerdings zerfallen beide Massenstrom-Kurven des Ions m/z 43 erkennbar in eine sehr schwache Anfangsphase und einen sich anschließenden intensiven zweiten Teil.

Das Fragment m/z 147 im Silikonteil wird nur äußerst schwach nachgewiesen. Es existiert noch ein weiterer Unterschied, der erwähnenswert ist. Die Kurve des Ions m/z 73 zeigt einen Verlauf mit zwei Maxima (Pfeile). Das erste befindet sich ungefähr bei der Temperatur, an der auch der Emulgatorabbau maximal ist, das zweite bei der Temperatur, bei welcher auch die anderen Silikonmarker peaks zeigen. Für die Bewertung dieses Ergebnisses kommen zwei Theorien in Betracht:

- Das Ion m/z 73 beim ersten peak geht von unzersetzten linearen Siloxanen aus, die in dieser Phase verdampfen. Von den häufigsten Pyrolyseprodukten, den Ringen D_3 - D_5 wird das Fragment m/z 73 nicht gebildet, so daß bei dieser Temperatur eine Verdampfung von linearen Siloxanen, welche alle m/z 73 als Basispeak bilden, angezeigt wird. Der später detektierte 73er peak ist dann auf den ansteigenden Anteil der höherhomologen Cyclosiloxane zurückzuführen.
- Das Ion m/z 73 wird in der ersten Phase aus einem der hier unbekannten Emulgatoren gebildet und tritt daher zufällig bei der gleichen Masse auf. Er ist deswegen gar nicht auf PDMS rückführbar.

Beides kann diskutiert werden. Gegen die erste Theorie spricht, daß der Effekt nur bei dieser Emulsion zu beobachten war. Möglicherweise ist hier ein Emulgator eines völlig anderen Typs enthalten, der das Ion m/z 73 bildet und dadurch könnte erklärt werden, daß der peak bei den anderen Emulsionen nicht sichtbar ist.

14.3.11 Einbrennsimulation mit dynamischer Thermogravimetrie

Bei allen thermoanalytischen Messungen spielt das Versuchsdesign eine entscheidende Rolle. Bei TG-Analysen ist z.B. immer zu beachten, daß mit steigender Heizrate die Effekte zu höheren Temperaturen verschoben werden. Auch die Wahl des Tiegelmaterials spielt eine wichtige Rolle. Obwohl Platintiegel sehr temperaturstabil und inert sind, haben sie dennoch häufig eine nicht zu unterschätzende katalytische Wirkung auf die Reaktionen der enthaltenen Analysensubstanz.

Neben allen voranstehenden klassischen Experimenten mit gängigen Heizraten wurde daher auch ein Temperaturprogramm entworfen, welches die Temperatur-Zeit-Verhältnisse bei einer typischen Einbrennsilikonsierung reflektieren sollte, um sich mehr an die Verhältnisse des eigentlich untersuchten Prozesses anzunähern.

In diesem Programm wurden drei Phasen untergebracht, welche das Aufheizen während des langsamen Einfahrens in den Heißlufttunnel, die eigentliche Einbrennzeit sowie die Abkühlrampe simulieren sollten.

1. Aufheizrampe: 25-310° C mit 9.5 K/min (= 30 min)
2. Einbrennzeit: 310° C (= 12 min)
3. Abkühlrampe: 310-25° C mit 13.2 K/min (= 22 min)

Der Gasstrom (N₂) wurde auf eine Geschwindigkeit von 42 ml/min programmiert.

Analysiert wurden die Silikonölemulsionen Dow Corning und Shinetsu (14.2.1.2) jeweils unverdünnt (36%) und die Silikonöle DC 360 und Baysilone MPH der Viskosität 1000 cSt.

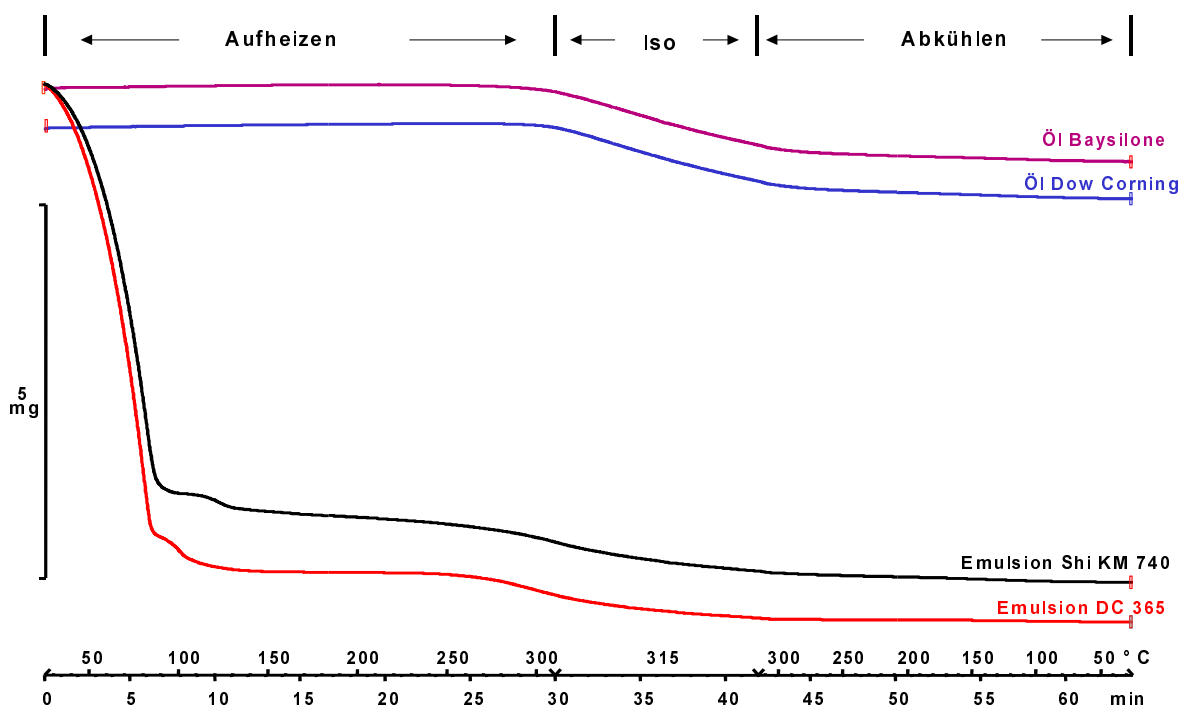


Abb. 112 Thermogravimetrische Einbrennsimulation bei Silikonölen und Silikonölemulsionen
TGA-Kurven im Vergleich

Die Charakteristik des Massenverlustes der Emulsionen unterscheidet sich bei dieser Form der Analyse nicht. Beide Produkte verlieren rasch Wasser und es kommt zur bereits bekannten Konzentration der Emulsion mit anschließender Freisetzung des interlamellaren Wassers oberhalb von 100° C. Dieses Verhalten ist bei Verwendung verdünnter Emulsionen eher nicht auf die Realität zu übertragen, wie die Analyse stark verdünnter Silikonölemulsionen zeigte (14.3.7). Ein weiterer sichtbarer Massenverlust setzt dann bei Dow Corning bei ca. 250° C, bei Shinetsu bei ca. 200° C und damit schon vor Beginn der eigentlichen Einbrennzeit ein. Diese Defizite sind nun auf nichtwäßrige Bestandteile zurückzuführen. Während der Einbrennzeit schließt sich ein gleichmäßig verlaufender weiterer Massenverlust an. Nach Einsetzen der Abkühlphase verhält sich die Probe annähernd massenkonstant.

14.3.11.1 Quantitative Betrachtungen

Die Massenverluste in den drei simulierten Phasen wurden ausgewertet und in Tab. 42 zusammengestellt.

Probe	Aufheizen	Isotherm	Abkühlen	Gesamt	Rest
Dow Corning	69.59 (1.52)	3.42 (0.30)	1.05 (0.48)	74.05 (2.30)	25.95 (2.30)
Shinetsu	61.88 (0.71)	3.86 (0.14)	1.60 (0.07)	67.33 (0.67)	32.67 (0.67)

Tab. 42 Massenverluste während Einbrennsimulation in N₂
Vergleich von zwei Silikonölemulsionen; SD (n = 3) in Klammern

Aus den Massenverlusten der beiden Produkte fallen folgende Unterschiede auf:
Der Massenverlust bei Dow Corning Silikonölemulsionen ist höher als bei der Shinetsu-Ware. Der Gehalt an unter diesen Bedingungen nicht flüchtigem Silikonöl beträgt demnach 26% (Dow) gegenüber 33% (Shinetsu). Der Unterschied manifestiert sich fast ausschließlich in der Phase 1 während des Aufheizens der Probe. Bei der isothermen Behandlung sowie in der Abkühlphase sind kaum Unterschiede festzustellen. Die Schwankungen zwischen den einzelnen Bestimmungen sind bei Dow Corning höher.

Bezogen auf den reinen Silikonölanteil von theoretisch 36% bedeutet das, daß die Massenverluste bei Dow Corning mit 10% unter einbrennähnlichen Bedingungen erheblich höher sind als bei Shinetsu mit etwa 3.5%. Die Untersuchung zeigt, daß in der Praxis in jedem Fall mit produktspezifischen Unterschieden zu rechnen ist. Durch die Simulation wird außerdem die festgestellte geringere Stabilität der Dow Corning Emulsion gegenüber der Shinetsu-Ware bestätigt.

Die höheren Massenverluste während der Aufheizrampe zeigen möglicherweise, daß während dieser Phase Effekte auftreten, durch die bei diesen Temperaturen eigentlich nicht flüchtige Bestandteile aus der Mischung entfernt werden.

Ein Mitreißen von schwerflüchtigen PDMS im Sinne einer Wasserdampfdestillation erklärt den Unterschied nicht, da der Effekt bei Shinetsu genauso auftreten müßte. Wahrscheinlicher ist daher, daß eine Zersetzung (z.B. hydrolytisch) von Silikon- oder Emulgatorbestandteilen einsetzt, welche zur Bildung volatiler Fragmente führt.

Zum Vergleich wurden auch an Hand reiner Silikonöle Einbrennsimulationen mit analogem Temperaturprogramm durchgeführt. Die Kurven werden ebenfalls in Abb. 112 gezeigt.

Bemerkenswert ist, daß bei diesen Analysen bis zum Erreichen der Einbrenntemperatur keine Massenverluste, sondern eine leichte Massenzunahme registriert wird.

Die Massenverluste bis zum Beginn der Abkühlphase erhöhen sich stetig während der isothermen Phase. Es muß daher während des Einbrennens mit einem fortschreitenden Silikonölverlust gerechnet werden.

Im Vergleich mit den Werten der Emulsionen (hier nur für Dow Corning möglich, für Shinetsu stand das reine Öl nicht zur Verfügung) heißt das, daß der Massenverlust des Silikonöls aus wäßriger Emulsion (10%) noch höher als bei reinen Ölen (6.5%) unter gleichen Bedingungen ist.

Probe	Aufheizen	Isotherm	Abkühlen	Gesamt	Rest
Dow Corning 350 cSt.	- 0.93 (0.91)	5.54 (1.76)	1.84 (0.43)	6.45 (3.11)	93.55 (3.11)
Baysilone 1000 cSt.	- 0.15 (0.01)	6.66 (0.57)	5.34 (4.67)	11.86 (4.09)	88.14 (4.09)

Tab. 43 Massenverluste während Einbrennsimulation; Vergleich von zwei Silikonölen

Dieses Experiment zeigt weiterhin, daß die bei konstanter Rate aufgeheizten Proben nur Daten für vergleichende Betrachtungen liefern. Die Werte aus dem simulierten Einbrennexperiment stellen demgegenüber eine bessere Grundlage zur Korrelation mit realen Gegebenheiten des Silikonisierungsprozesses dar.

14.4 ZUSAMMENFASSUNG

Bei der **Charakterisierung reiner Silikonöle** wurden die verschiedenen Viskositätsstufen einer dynamischen Analyse bei konstanter Heizrate unterworfen. Dabei konnte festgestellt werden, daß sich für die einzelnen Qualitäten, die sich hinsichtlich ihrer mittleren Kettenlänge bzw. ihres Molekulargewichtsmittels unterscheiden, **typische Massenverlustprofile über die Zeit ergeben**.

- Bei niedermolekularen Ölen lassen sich Verdampfungs- und Pyrolyseprozesse differenzieren, wohingegen unzersetzte Verdampfung bei mittel- und höherviskosen Produkten kaum noch zu beobachten ist.
- Die Auswertung von Massenverlusten in festgelegten Temperaturintervallen erlaubte es, für jedes Öl eine spezielle Massenabnahmecharakteristik zu erstellen. Diese zeigte, daß die Eigenschaften des jeweiligen Öles bei gleicher Nennviskosität deutlichen Schwankungen unterworfen sein können.
- Bis zu einer Viskosität von 1000 cSt. ergibt sich eine sichtbare Beziehung, die einen Verschiebung der jeweils größten Massendefizite zu steigenden Temperaturen widerspiegelt. Der Befund scheint auch im Einklang mit der Literatur zu stehen, in der höhere Thermostabilität mit steigendem Molekulargewicht festgestellt wurde.
- Diese Beziehung ist nur so lange gültig, wie die Silikonöle eine engere polymere Verteilung aufweisen, denn gerade die Öle, die bei GPC-Untersuchungen als Abmischungen verschiedener Viskositätsstufen erkannt worden waren, wichen von der genannten Beziehung ab.

- Bei Viskositäten oberhalb von 1000 cSt. ergeben sich neue Charakteristiken, bei denen ein steilerer Abfall der Pyrolysekurve zu bemerken war.

Der praktische Nutzen dieser Untersuchung ist das Wissen, daß Massenverluste bei hohen Temperaturen während der Einbrennsilikonisierung je nach eingesetztem Produkt trotz gleicher Viskosität unterschiedlich stark ausfallen können. Dies kann durch den wechselnden Gehalt an flüchtigen Siloxanen aber auch durch eine abweichende Kinetik, beeinflusst durch die Breite der polymeren Verteilung, bedingt sein.

In einem anschließenden Abschnitt wurde das **thermische Verhalten von eingebrannten Silikonölen** untersucht.

- Im Vergleich mit den entsprechenden Ölen im Ausgangszustand wurde sichtbar, daß der Summenmassenverlust bis 400° C bei eingebrannten Silikonölen deutlich niedriger war.
- Die TG-Kurven zeigten eine Erhöhung der Steigung, woraus auf die Abwesenheit verdampfbarer Siloxane geschlossen werden konnte.

Die Einbrennsilikonisierung führt nach diesen Ergebnissen also zu dem erwarteten Befund, daß leichtere Siloxanfraktionen während der Hitzebehandlung aus dem Gemisch abdestilliert werden. Dies bestätigt die Ergebnisse der GPC- und GC-Analysen, die diesen Vorgang detailliert beschreiben konnten.

Problematisch bei diesen Analysen war die umständliche Probenvorbereitung und große Anreicherung bei der Wiedergewinnung der eingebrannten Proben, die offensichtlich auch störende Begleitstoffe in die Analysensubstanz eintrug.

Grundsätzliche **Unterschiede im thermischen Verhalten abhängig von der jeweiligen Umgebungsatmosphäre** sollten durch vergleichende Experimente aufgedeckt werden, die mit den Ausgangsprodukten zweier unterschiedlicher Silikonisierverfahren durchgeführt werden.

- Das Ergebnis der Auswertung von Massenverlusten in festgelegten Intervallen zeigte, daß bis 300° C keine signifikanten Unterschiede zu verzeichnen waren.
- In der nächsthöheren Fraktion oberhalb von 300° C wurden große Unterschiede festgestellt. Der kumulative Massenverlust stieg in dieser Fraktion beim Übergang von der N₂ zur Luft-Atmosphäre bei Dow Corning von 8 auf 23% und bei Baysilone von 19 auf 30%.
- Für eine Korrelation mit den technischen Gegebenheiten wurden die Massenverluste bis zu einer Temperatur von 340° C (ungefähre Obergrenze für Einbrenntemperaturen) betrachtet. Beim höherviskosen Dow Corning Silikonöl war ein Anstieg um 100%, beim 100 cSt. Baysilone-Öl ein Anstieg um 400% zu beobachten.

- Die oxidative Umgebung führt weiterhin zur Bildung oxidierte anorganische Si-Verbindungen, die zu einem Anteil von ca. 50% als kristalliner Feststoff zurückbleiben. Diese Reaktion ist bei 500° C weitestgehend abgeschlossen.

Die Ergebnisse lassen in bezug auf die Praxis schließen, daß in heißer Luft mit größeren Massenverlusten des Silikonöls zu rechnen ist, als nach den rein physikalischen Prozessen unter Stickstoff (Verdampfung/Pyrolyse) zu erwarten wäre. Hinsichtlich relevanter Einbrenntemperaturen sollten diese Gegebenheiten Beachtung finden.

Bezüglich der oxidativen Umgebung muß auch bei niedrigeren Temperaturen schon mit der Einführung von Sauerstoff in die Siloxanmoleküle gerechnet werden, durch Thermogravimetrie kann eine solche Reaktion jedoch nicht erkannt werden.

Weitere Informationen über den Reaktionsverlauf beim Erhitzen von Silikonölen und Emulsionen sollten durch die **differentielle Wärmestromkalorimetrie (DSC)** gewonnen werden. Einige unter Standardbedingungen durchgeführte Experimente brachten jedoch nur wenig Information.

- Bei reinen Silikonölen sind keine signifikanten Wärmetönungen zu beobachten. In der Pyrolysephase von PDMS ist lediglich ein breiter und schwacher endothermer Effekt zu bemerken, der Energieverbrauch anzeigt. Bei hohen Temperaturen wird daran anschließend in geringem Ausmaß Energie frei. Im Bereich von üblichen Einbrenntemperaturen finden sich jedoch gar keine Effekte. Produkte verschiedener Hersteller verhalten sich dabei gleich.
- Isotherme DSC-Versuche bei verschiedenen Temperaturen gaben keinen Aufschluß über spezifische Reaktionen in der Probe.
- Die DSC-Kurven von Silikonölemulsionen sind vielschichtiger. Neben der dominierenden endothermen Wasserverdampfung sind in höheren Temperaturbereichen ebenfalls endotherme Reaktionen zu beobachten, die vom nichtwäßrigen Anteil der Emulsionen ausgehen. Hier zeigt sich ein produktspezifisches Verhalten, das die geringere Stabilität der Dow Corning-Emulsion gegenüber Shinetsu unterstreicht.

Umfangreich wurde auch **das thermische Verhalten von Silikonölemulsionen** analysiert. Verglichen wurden sowohl Produkte im "as received"-Zustand als auch nach Verdünnung auf übliche Anwendungskonzentration. Neben dem Produktvergleich wurde auch in diesem Abschnitt der Einfluß verschiedener Atmosphären untersucht. Folgendes wurde dabei festgestellt:

- Die TG-Profile von verdünnten und unverdünnten Emulsionen unterscheiden sich nur im Bereich des Wasserverlustes. Die Differenzierung von freiem und interlamellarem Wasser ist ausschließlich bei 36%igen Emulsionen zu beobachten und deswegen nur

von theoretischem Interesse. Wegen der ansonsten grundsätzlichen Vergleichbarkeit wurde mit unverdünnten Emulsionen gearbeitet.

- Drei verschiedene Emulsionen zeigen reproduzierbar einen sehr unterschiedlichen Verlauf bei der Verdampfung bzw. Pyrolyse ihrer schwer flüchtigen Komponenten Silikonöl und Emulgatoren.
- Der Abbau des Silikonölanteils wird bei allen Produkten erheblich zu niedrigeren Temperaturen verschoben. Die Stabilität des Silikonöls in Emulsionen wird daher beträchtlich durch die Anwesenheit von katalytisch wirkenden Hilfsstoffen erniedrigt. Die geringste Stabilität zeigte die Dow Corning Emulsion, gefolgt von Baysilone und Shinetsu.
- Die Analyse der Ableitungen 1.Ordnung legt nahe, daß bei Dow Corning eine einphasige Zersetzungsreaktion gegenüber zweiphasigen bei den anderen Produkten vorherrscht.
- In Luft-Atmosphäre findet man ebenfalls charakteristische Verläufe des Silikonölabbau, die jetzt bei allen Produkten zweistufig ablaufen. Erhöhte Massenverluste im einbrennrelevanten Temperaturbereich (max. 340° C) fanden sich bei Baysilone und Shinetsu.
- Der Einfluß einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre ist bei den Emulsionen geringer ausgeprägt als bei den reinen Ölen. Eine weitere Erniedrigung der Onset-Temperatur Silikon-abbauender Reaktionen ist nicht zu beobachten. Inwieweit Umsetzungen des Silikons ohne Massenverluste stattfinden, kann durch die Thermogravimetrie nicht geklärt werden.
- Am Beispiel der Emulsionen von Baysilone und Dow Corning konnte gezeigt werden, daß die Reaktionen in Emulsionen zur verstärkten Bildung volatiler Moleküle führte, denn die durch Oxidation gebildeten anorganischen Rückstände waren mit 18 und 30% gegenüber 45% bei reinen Ölen erheblich niedriger.

Um eine nähergehende Identifizierung von **während des Erhitzens gebildeten Molekülen durchzuführen (EGA = evolved gas analysis)** wurden die Reaktionsprodukte massenspektrometrisch mit TG-MS verfolgt. Mit dieser Technik war es möglich, TG-Effekte bestimmten Abbaureaktionen zuzuordnen.

- Die stufenweise Verdampfung des Wassers wird durch die Massenspur m/z 18 problemlos nachgewiesen.
- Die Verfolgung der Intensität von für PDMS und nichtionische PEG-haltige Emulgatoren typischen Fragmenten läßt erkennen, daß deren Abbau teilweise getrennt oder gleichzeitig mit dem PDMS verläuft.

- Bei Dow Corning finden alle Abbaureaktionen nahezu gleichzeitig statt. Die Emulsionen von Baysilone und Shinetsu zeigten, daß die Emulgatoren im wesentlichen vor dem Silikon zerstört werden.
- Bei allen Produkten zeigte sich überraschend, daß, wenn eine Konzentration der Emulsion stattfindet, in der Endphase der Wasserverflüchtigung bei 100-130° C Emulgatoren bereits zerstört oder aber in die Dampfphase mitgerissen werden.

Eine weitere Annäherung an die realen Gegebenheiten bei der Einbrennsilikonisierung lieferte eine **thermogravimetrische Simulation**. Durch die Anwendung eines Praxis-ähnlichen Temperaturprogrammes mit einer isothermen, einer Aufheiz- und Abkühlphase konnte gezeigt werden, inwieweit mit Massenverlusten gerechnet werden muß.

- Die Massendefizite waren zwischen verschiedenen Produkten (Dow Corning und Shinetsu) unterschiedlich stark ausgeprägt. Die schnelle Aufheizphase führt beim Dow Corning-Produkt zu Masseverlusten, die über den theoretischen Wasseranteil hinausgehen und wahrscheinlich von Zersetzungsprozessen ausgehen.
- Durch die isotherme Phase steigen die Massenverluste bei gegebener Einbrenntemperatur stetig an. Die realen Werte liegen daher über den bei konstanter Heizrate bis zur entsprechenden Temperatur registrierten Verlusten. Auch bei reinen Silikonölen läßt sich diese Zunahme zeigen.

Dieser Analysenteil beweist, daß eine Korrelation von standardmäßig aufgenommenen TGA-Daten mit realen Gegebenheiten vorsichtig erfolgen muß, obwohl die vergleichenden Untersuchungen bemerkenswerte Unterschiede sichtbar machen.

Durch die thermoanalytischen Studien wurden wichtige grundsätzliche Verhaltensweisen von Silikonölen und Emulsionen bei thermischer Belastung aufgezeigt. Das bedeutet für die Einbrennsilikonisierung:

- ➡ Die Flüchtigkeit des eingesetzten Silikonöls wird durch die Viskosität bzw. das Molekulargewicht mitbestimmt. Die Qualität des eingesetzten Silikonöls in der Emulsion muß daher bekannt sein, um den durch Verdampfung erfolgenden Massenverlust abschätzen zu können.
- ➡ Durch die Einbrennsilikonisierung werden volatile Anteile der Silikonöle entfernt. Die Folge ist eine Erhöhung des Molekulargewichtes und der Viskosität.
- ➡ Die Thermostabilität von Polydimethylsiloxanen wird in Emulsionen drastisch reduziert. Pyrolytischer und oxidativer Abbau setzen wesentlich früher ein.
- ➡ Das tatsächliche thermische Verhalten ist von der individuellen Umgebung in der jeweiligen Emulsion abhängig und nicht auf verschiedene Produkte übertragbar.

- ➡ Im Heißlufttunnel ist mit einem oxidativen Angriff von Silikonölen zu rechnen. Mit steigender Temperatur und Tunnel-Durchlaufzeit muß dieser Angriff besonders beachtet werden (= "overbaking"). Die Einsetztemperatur und das Ausmaß sind unbekannt. Der Einfluß des Sauerstoffes auf den Massenverlust ist gegenüber der Katalyse der Hilfsstoffe jedoch geringer.
- ➡ Spezifische Änderungen der Modifikation oder des Aggregatzustandes sind unter den Bedingungen der Einbrennsilikonisierung nicht zu erwarten.

15 EMULGATOREN IN SILIKONÖLEMULSIONEN: ¹H-NMR- + FTIR-STUDIE ZU THERMOSTABILITÄT UND VERHALTEN WÄHREND DER EINBRENNSSILIKONISIERUNG

15.1 PROBLEMSTELLUNG

Nach dem Einbrennen des wäßrigen Silikonfilmes aus wäßriger Emulsion verbleibt das thermostabile Polydimethylsiloxan auf der Oberfläche des Glases. Das Wasser der Emulsion wird verdampft. Zu den enthaltenen Emulgatoren äußert sich z. B. Dow Corning mit der Aussage, daß diese Stoffe durch die Verdünnung vor der Anwendung bereits auf einen nicht nachweisbaren Gehalt gebracht werden: "Therefore, they do not interfere with the customer's solutions and they are not of any consequence for consideration in heating and sterilization processes" (Produktinformation Dow Corning [238]). Hiermit ist offensichtlich gemeint, daß die Substanzen durch die Heißluftsterilisation zerstört werden.

In den unverdünnten Silikonölemulsionen sind Emulgatoren im einstelligen Prozentbereich enthalten. Geht man von einer Verdünnung der Emulsion vor der Anwendung von ca. 1:20 aus, so ist in der anwendungsfertigen Emulsion mit Konzentrationen von ca. 0.1-0.01% zu rechnen. Dieser Gehalt ist aber entgegen der obigen Aussage problemlos nachzuweisen.

Sollten auch nach dem Einbrennen der Emulsion noch meßbare Mengen von Emulgatoren zurückbleiben, müßte damit gerechnet werden, daß durch Grenzflächeneffekte Wechselwirkungen zwischen Produkt und Silikon eintreten könnten.

Es war Ziel dieser Studie herauszufinden, ob sich in einbrennsilikonisierten Behältnissen noch detektierbare Anteile der entsprechenden Emulgatoren befinden, und eine Strukturanalyse der Detergentien durchzuführen.

15.2 CHEMISCHE ZUSAMMENSETZUNG VON SILIKONÖLEMULSIONEN

Handelsübliche Silikonölemulsionen z.B. von Dow Corning oder Bayer enthalten Polydimethylsiloxan zumeist in einer Konzentration von ca. 36% [239,240,241] in Wasser für Injektionszwecke. Bei den in Silikonölemulsionen befindlichen Emulgatoren handelt es sich nach Herstellerangaben [239,240,241] um Substanzen vom nichtionischen Typ.

Es besteht außerdem die Möglichkeit, daß Konservierungsmittel zugesetzt werden, um die wäßrigen Emulsionen für längere Lagerzeiten zu stabilisieren.

In der Silikonölemulsion der Fa. Dow Corning sind nach firmeneigenen Angaben [241] nicht-ionische Emulgatoren und Konservierungsstoffe enthalten.

In Frage kommende Substanzklassen sind z.B.:

- Polyoxyethylen-Sorbitanfettsäureester (= z.B. Polysorbat bzw. Tween[®])
- Alkylphenyl-Polyethylenglycolether (z.B. Triton[®])
- Polyoxyethylen-Fettalkoholether (z.B. Brij[®])
- Polyoxyethylen-Triglyceride

Zur Konservierung wäßriger Systeme im pharmazeutischen, im Lebensmittel- und kosmetischen Bereich werden typischerweise häufig Benzoesäure oder p-Hydroxybenzoesäureester verwendet.

Ein wesentliches, immer wiederkehrendes Strukturelement bei den meisten nichtionischen Emulgatoren sind die wechselnd langen Polyethylenglycol-Seitenketten. Diese können durch Einwirkung von Ethylenoxid auf unterschiedliche Alkohole an verschiedene lipophile Ketten gebunden werden.

Deren allgemeine Formeln können wie folgt angegeben werden:

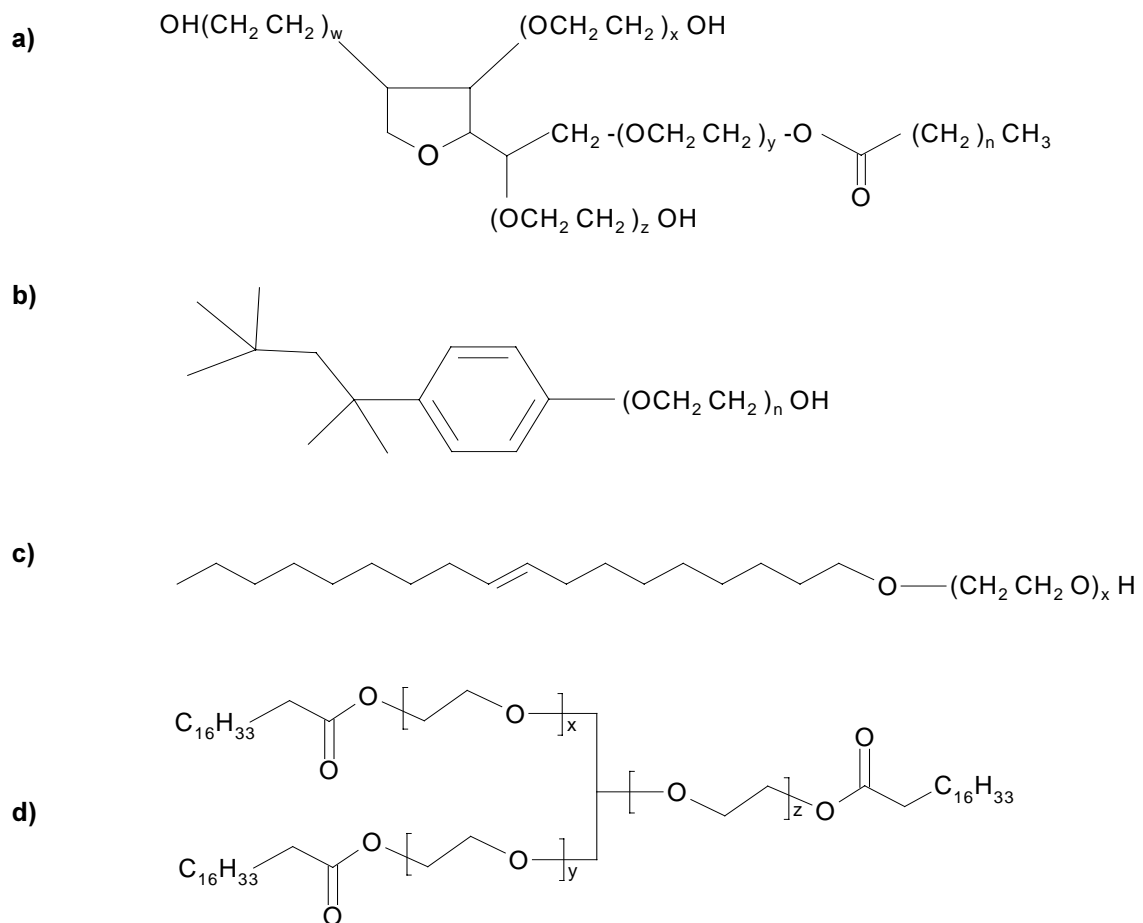


Abb. 113 allgemeine Strukturformeln von nichtionischen Emulgatoren für Silikonölemulsionen
a) ethoxylierte Sorbitanfettsäureester; b) Polyoxyethylenalkylphenoether
c) Polyoxyethylenfettalkoholether; d) Polyoxyethylentriglyceride

Der lipophile Molekülteil ist variabel. Häufig werden Fettsäuren oder Fettalkohole verwendet. Daneben kommen aber auch aromatische Kohlenwasserstoffe zum Einsatz, deren Seitenketten häufig verzweigte Nonyl- oder Octylgruppen darstellen. Bei den sogenannten Polyoxyethylentriglyceriden werden die PEG-Anteile nicht einfach an den hydrophoben Teil angehängen, sondern schieben sich nach primärer Verseifung zwischen das Glycerol- und die Fettsäuremoleküle.

15.2.1 Analysenziele und Auswahl des analytischen Verfahrens

Zunächst sollten die in den Emulsionen enthaltenen Emulgatoren, wenn möglich, bezüglich ihrer Stoffklasse identifiziert werden. In einem zweiten Schritt sollte geprüft werden, inwieweit der Nachweis mit den gewählten Methoden möglich ist und bei Validität des entwickelten Modells dieses anschließend auf entsprechend eingebrannte Silikonöle angewendet werden.

Neben der kernmagnetischen Resonanzspektroskopie wurde die Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie als Verfahren für die Spurenanalyse von Emulgatoren in eingebrannten Silikonölemulsionen ausgewählt.

Besonders nützlich neben der ausreichenden Empfindlichkeit ist die Tatsache, daß Polydimethylsiloxan im ^1H -NMR-Spektrum nur ein einziges Resonanzsignal erzeugt. Dieses Signal tritt außerdem nur als Singulett und mit sehr geringer chemischer Verschiebung bei ca. 0.1 ppm im Spektrum auf. Daher konnte bei den vergleichenden Analysen auch auf den Einsatz von Tetramethylsilan (TMS) als internen Standard verzichtet werden, indem das Silikonsignal auf 0 ppm referenziert wurde.

Jede von PDMS verschiedene wasserstoffhaltige Gruppierung kann also ohne Überlappung von Signalen problemlos im Spektrum beobachtet werden.

Nichtionische Emulgatoren wie die oben angeführten enthalten zahlreiche verschieden gebundene H-Atome im Molekül und können daher selektiv von diesem ^1H -NMR Verfahren erfaßt werden.

Die Isolierung und Strukturbewertung der Emulgatorfraktion aus Silikonölemulsionen kann durch Abtrennung und Charakterisierung mit Matrix unterstützter Laser-Desorptions-Ionisations-Massenspektroskopie erfolgen (MALDI-TOF). Man erhält dadurch Aussagen über die Zusammensetzung dieser Fraktion.

15.2.2 Literatur

In der Literatur finden sich Überblicke über instrumentelle Verfahren, die zur Analyse von Emulgatoren geeignet sind. Beschrieben worden sind neben NMR- und IR-Spektroskopie auch die Gaschromatographie, Massenspektroskopie, UV- sowie Ramanspektroskopie und Thermoanalyse [242,243].

Nadeau [244] diskutierte ebenfalls instrumentelle Analysemöglichkeiten für nichtionische Emulgatoren. Näher eingegangen wurde dabei vor allem auf die Absorptionsspektroskopie im UV-, IR- und Nah-IR-Bereich sowie auf NMR- und Röntgendiffraktionsanalyse.

Es existieren einige ältere Arbeiten aus den 60er Jahren, die sich mit der Analyse von nichtionischen Detergentien auseinandersetzen. Im Vordergrund stand dabei aber weniger die Detektion von Emulgatorspuren als vielmehr die Strukturanalyse der Substanzen selbst.

Walz und Kirschnek [245] zeigten, daß die NMR-Spektroskopie "als wertvolle Ergänzung zur Infrarot- und Ultraviolett-Analyse grenzflächenaktiver Verbindungen" genutzt werden kann.

Greff und Flanagan [246] wendeten die NMR-Methodik auf eine Reihe von kommerziellen nichtionischen Emulgatoren an.

In einer weiteren Arbeit von Flanagan et al. [247] wurde vor allem die Präzision der Bestimmung der Anzahl von Ethylenglycol-Einheiten im Molekül überprüft.

Crutchfield et al. [248] führten ebenfalls umfangreiche Analysen mit verschiedenen nicht-ionischen Emulgatoren durch. Sie erarbeiteten Werte von zahlreichen unterschiedlich substituierten Alkylphenolen und -benzolen.

Eine NMR-Methode zur Endgruppenanalyse bzw. Molekulargewichtsbestimmung bei Polyalkylenglycolen bzw. deren Estern wurde von Page und Bressler [249] vorgestellt.

Ludwig [250] charakterisierte PEG- oder PPG-Addukte von Alkylphenolen und Alkoholen umfassend mit NMR-Spektroskopie. Für eine Reihe von kommerziellen Produkten (z.B. Pluronic® und Alfol®) wurde der Gehalt an primären OH-Gruppen als Maß für die Anzahl von PEG- bzw. PPG-Einheiten bestimmt. Da häufig breite Verteilungen vorliegen, ist es sinnvoll, auch Trennmethoden zur Analyse heranzuziehen. Mit derivatisierender Gaschromatographie, Dünnschicht- und Gelpermeationschromatographie wurden in dieser Studie zusätzliche Daten gewonnen.

Die konzentrationsabhängige Intensität des PDMS-Methylpeaks kann auch problemlos für die quantitative Bestimmung von Silikonöl eingesetzt werden. So wendeten Anhoury et al. [251] das Verfahren zur Quantifizierung von verschiedenviskosen Silikonölen an, die als Gleitbeschichtung auf Injektionskanülen aufgebracht waren. Im Vergleich mit einer Standard-IR-Methode wurden dabei gleiche Ergebnisse erzielt.

15.3 MATERIAL UND METHODEN

15.3.1 ¹H-NMR-Spektroskopie

Zur Spektrenaufnahme wurde eine 500 MHz-Anlage der Fa. Bruker, Modell AMX-500 eingesetzt. Folgende Parameter wurden für die Messungen verwendet:

- Angeregter Kern: ¹H
- Meßsonde: 5 mm ¹H-Probenkopf
- Temperatur: 27° C
- Aufnahmezeit/scan: 2.03161 sec
- FID-Auflösung: 0.2461 Hz
- Datenpunkte/scan: 32768
- Anzahl der scans: 2048
- Spektrenbreite: 161239.03 Hz
- Spektrometerfrequenz: 500.140 MHz

Lösemittel: CDCl₃ bzw. MeOD

Für die Spurenanalyse wurden die Spektren mit Unterdrückung der Lösemittel- bzw. Silikon-signale aufgenommen.

	H ₂ O	CHCl ₃	MeOH	Polydimethylsiloxan
Aufnahme in MeOD	4.81 ppm	—	3.30 ppm	0.11 ppm
Aufnahme in CDCl₃	1.55 ppm	7.27 ppm	—	0.11 ppm

Tab. 44 unterdrückte Signale zur Spurenanalyse

Dazu wurde ein modulierter Frequenzpuls in die entsprechenden Bereiche eingestrahlt, um die Signale zu sättigen (siehe Tab. 44).

15.3.2 FTIR-Spektroskopie

Die Spektrenaufnahme erfolgte durch Aufbringen der im NMR-Teil verwendeten Lösungen auf KBr-Leerpreßlinge (Herstellung siehe 13.3.4) und Verdampfen des Lösemittels bei Raumtemperatur. Es wurden unterschiedliche Volumina zwischen 20 µl und 90 µl verwendet. Vom verbleibenden Film wurde ein Transmissions- Spektrum aufgezeichnet.

Zur Spektrenaufnahme wurde ein Fourier-Transform-Infrarot-Spektrometer mit nachfolgender Spezifikation und Meßparametern verwendet.

- Spektrometer: Perkin-Elmer FT-IR, Paragon-1000
- Detektor: DTGS
- Apodisation: stark
- Scan Range: 4000-400 cm⁻¹
- Auflösung: 2 cm⁻¹
- Datenintervall: 4 cm⁻¹
- Anzahl der Scans: 16

Jede Probenmessung erfolgte gegen Abzug des spektralen Hintergrundes (ratio-mode), der alle 2h erneut aufgenommen wurde.

15.3.3 MALDI-TOF–Massenspektroskopie

Die Analyse erfolgte durch Lösen der isolierten Emulgatorfraktion und Zugabe einer geeigneten Matrix mit nachfolgenden Geräteparametern.

- Spektrometer: Fisons Scientific VG-Tofspec
- Analysator: Flugzeit (TOF) im Reflectron-Betrieb
- Laser Energie: 4.68 J/m² bei 337nm (Attenuation: 3.95)
- Laser Pulszeit: 4 ns
- Meßfleck: 150 x 400 µm
- Detektor-Abtastrate: 250 MHz
- Beschleunigungsspannung: 21 kV (Reflectron), 23 kV (linear)
- Matrix: [2-(4-hydroxyphenylazo)]-Benzoessäure (HABA)
- Lösemittel: Tetrahydrofuran (THF)
- Scans/Messung: 26

15.3.4 Untersuchungsmaterial

15.3.4.1 Probentypen

15.3.4.1.1 Proben eingebrannter Silikonöle

1. Extrakt aus: Glaskartuschenzylinder, 100 ml, silikonisiert mit DC 365 medical grade Emulsion (Verdünnung 1:20; enthält 1.8% Silikonöl DC 360, 350 cSt.) eingebrannt bei 320° C für 28 min
2. Extrakt aus: Injektionsflasche aus Schott Fiolax[®]-Glas, 20 ml, silikonisiert mit Baysilone Ölemulsion-H (enthält 2.5 % Silikonöl Baysilone-M-100, 100 cSt.) eingebrannt bei 315° C für 15 min

15.3.4.1.2 Vergleichsproben

3. Dow Corning 365 medical grade Emulsion, 1.8%, dehydratisiert
- 3a. Dow Corning 365 medical grade Emulsion, 1:100 verdünnt, 0.018%, dehydratisiert
4. Dow Corning 365 medical grade Emulsion, 1.8%, hitzebehandelt (Einbrennsimulation)
5. Baysilone-Ölemulsion-H, 1.8% dehydratisiert
6. Baysilone-Ölemulsion-H, 1.8% hitzebehandelt (Einbrennsimulation)
7. Polyoxyethylen-Nonylphenol (= Triton-X-100[®], Fa. Fluka-Chemicals)
8. Sorbitan-Polyoxyethylen-Laurat (= Polysorbat-20 bzw. Tween-20[®], Fa. Merck)

15.3.4.2 Probenaufarbeitung

15.3.4.2.1 eingebrannte Silikonöle

- Verschließen des jeweiligen Behältnisses mit PTFE–Stopfen (lösemittelresistent)
- 3-malige Extraktion mit je 10 ml (100ml Kartusche) und 5 ml (20 ml Vial) Toluol p.A.
- Abdampfen des Lösemittels der in einem 600 ml Becherglas vereinigten Extrakte auf dem Wasserbad bei 70° C
- Überführen des Silikonextraktes mit 3 x 2 ml Toluol (Uvasol[®]) mit Pasteurpipette in ein vorgereinigtes 4 ml HPLC-Vial und jeweils Verdampfen des Lösemittels bei 70° C im Heizblock
- Aufnehmen des extrahierten Silikonöls in 0.7 ml CDCl₃ bzw. MeOD
- 2 Kartuschen und 20 Vials für je eine Probelösung

15.3.4.2.2 Vergleichsproben kommerzieller Silikonölemulsionen

Die Proben 3-6 wurden zunächst im Verhältnis 1:20 mit Reinstwasser verdünnt.

Von den Proben 3 und 5 wurden je 200 mg in ein 4ml-HPLC-Vial eingewogen. Anschließend wurden die beschickten Vials im Trockenschrank bei 105° C für 2 h eingetrocknet.

Eine zusätzliche Probe (3a) wurde durch weitere Verdünnung der Probe 3 im Verhältnis 1:100 hergestellt (Endkonzentration: 0.018% Silikonöl).

Die Einwaage für die Proben 4 und 6 betrug 300 mg. Die Vials mit der Emulsion wurden anschließend für 20 min im Muffelofen bei 330° C erhitzt.

Die dehydratisierten und hitzebehandelten Proben wurden analog 15.3.4.2.1 vor der Messung in 0.7 ml Lösemittel aufgenommen und das Spektrum anschließend aufgezeichnet.

15.3.4.2.3 Emulgatoren

Einwaagen von je ca. 10 mg erfolgten in die gleichen Vials wie auch für die Emulsionsproben. Nach Aufnahme in eine entsprechende Menge Lösemittel wurde das Spektrum aufgezeichnet.

15.3.4.2.4 isolierte Emulgatorfraktion aus kommerziellen Silikonölemulsionen (für MALDI-MS)

Auf Grund der verschiedenen Löslichkeit der Emulgatoren und des Silikonöls in lipophilen bzw. hydrophilen organischen Lösemitteln wurde eine Flüssigextraktion durchgeführt. Nach Entfernung des Wasseranteils wurden die Emulgatoren mit Methanol aus dem Rückstand extrahiert.

Für eine Probe wurden 20 ml in einen Rundkolben pipettiert. Anschließend wurde das Wasser durch Trocknen während 48 h im Trockenschrank bei 90° C entfernt. Der ölige Rückstand wurde dann 3 x mit je 10 ml Methanol p.A. im Rundkolben ausgeschüttelt. Es wurde die Trennung der Silikon- und Methanolphasen abgewartet und dann der methanolische Überstand dekantiert. Die vereinigten Extrakte wurden über Na₂SO₄ getrocknet und am Rotationsverdampfer zur Trockne eingengt. Der teilweise ölige (Dow Corning) oder feste (Baysilone) Rückstand wurde für die Analyse verwendet.

15.3.4.3 Reagenzien

- Extraktionsmittel: Toluol p.A., Fa. Merck
Methanol p.A., Fa. Merck
- Lösemittel (f. NMR): CDCl₃, Fa. ICB GmbH & Co., Berlin
MeOD, Fa. Chemotrade mbH Leipzig
- Sonstige: Reinstwasser, Qualität: Waters milli-Q
KBr für die Spektroskopie, Fa. Merck

15.3.5 Anforderung an die Detektionsgrenze

Ausgehend von einem Orientierungswert für den Gehalt an Emulgatoren in handelsüblichen Produkten wird im folgenden eine Modellrechnung angestellt, aus der die bei Verwendung der hier dargestellten Methode minimal nachzuweisenden Mengen an Emulgatoren abgeleitet werden.

Durch Isolation der Emulgatorfraktion (15.3.4.2.4) aus Silikonölemulsionen und gravimetrische Bestimmung dieses Anteils errechnet sich bei den Emulsionen Baysilone-H und DC 365 ein Massenanteil von ca. 3%. Es wird daher hier der Fall konstruiert, der einen Gehalt von zwei unterschiedlichen Emulgatoren mit einem Massenanteil von je 1% in der Silikonölemulsion voraussetzt.

In 100 ml Glaszylindern wurden nach einem typischen Silikonisierungsprozess ca. 1.8 mg Silikonöl wiedergefunden (IR-spektroskopische Quantifizierung). Der Extrakt von je zwei 100 ml Glaszylindern (entsprechend 3.6 mg) sollte untersucht werden. Die Berechnung ergibt daher, daß diese Menge in einer Masse von 200 mg verdünnter Silikonölemulsion (1.8%) enthalten ist. Ziel ist es, die in dieser Menge enthaltenen Gewichtsanteile pro Emulgator nachweisen zu können.

Bei einem Gehalt von 0.05% pro Emulgator in der anwendungsfertigen, verdünnten (1:20 = 1.8%) Emulsion sind in 200 mg Silikonölemulsion 0.1 mg eines jeden Emulgators enthalten.

Im untersuchten Analysenmaterial aus 2 Kartuschenzylindern von je 100 ml bzw. 20 Injektionsflaschen (siehe 15.3.4.1.1) sollten demzufolge je 100 µg eines Emulgators nachweisbar sein.

Durch die weitere Verdünnung von 1:100 reduziert sich die in einer Probe enthaltenen Menge an Emulgator auf 1 µg pro Substanz. Mittels der stark verdünnten Probe sollte gezeigt werden, ob die Emulgatoren auch nach Reduktion ihrer Masse um den Faktor 100 noch nachgewiesen werden können.

Bei der IR-Spektroskopie kann nicht die gesamte Lösung zur Analyse verwendet werden. Deswegen wird eine Detektionsgrenze in Prozent angegeben. Bezogen auf den Silikonölanteil von 36% enthält die angenommene Emulsion also $1:35 = 2.8\%$ eines jeden Emulgators. Es muß also, wenn die Emulgatoren beim Einbrennen nicht zerstört werden, zumindest dieser Anteil neben PDMS im Spektrum detektierbar sein. Bei angenommener Reduktion durch die thermische Behandlung sollte allerdings ein wesentlich geringerer Anteil erfaßt werden. Da die Erkennung von Substanzen eines Gehaltes von 5% neben einer Hauptsubstanz mit IR bereits häufig nicht möglich ist, werden Spurenverunreinigungen mit dieser Methodik nicht nachgewiesen.

Alle Spektrenaufnahmen erfolgten in CDCl_3 , einem Lösemittel, welches für Silikonöl gut geeignet ist. Zwar lösen sich Emulgatoren besser in hydrophilen Medien wie z.B. Methanol, jedoch sollte sichergestellt werden, daß mit der Methode (Extraktion des gesamten löslichen Silikons mit Toluol) die Emulgatoren auch erfaßt werden können und eine Spektrenaufnahme nicht an der unvollständigen Ablösung des Silikonanteils scheitert.

15.4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION [^1H -NMR]

15.4.1 Modellversuche mit thermisch behandelten Silikonölemulsionen

Es wurden zwei Modellversuche vorbereitet. Dazu wurden die kommerziellen Silikonölemulsionen in einer Menge von 200-300 mg abgewogen und in kleine Glasvials (4 ml) verbracht (siehe 15.3.4.2.2).

Nach der gewünschten Dehydratisierung im Trockenschrank bzw. nach der Erhitzung im Muffelofen (siehe 15.3.4.2.2) wurde der jeweilige Rückstand in 1 ml CDCl_3 aufgenommen und durch mehrfaches Umschwenken in Lösung gebracht. Von beiden Proben wurden unter den oben genannten Bedingungen 500 MHz-Spektren aufgezeichnet.

Neben dem dominierenden Signal der Methylprotonen des PDMS bei ca. 0.1 ppm sind im Spektrum der entwässerten Silikonölemulsion zahlreiche Signale zu erkennen (Abb. 114).

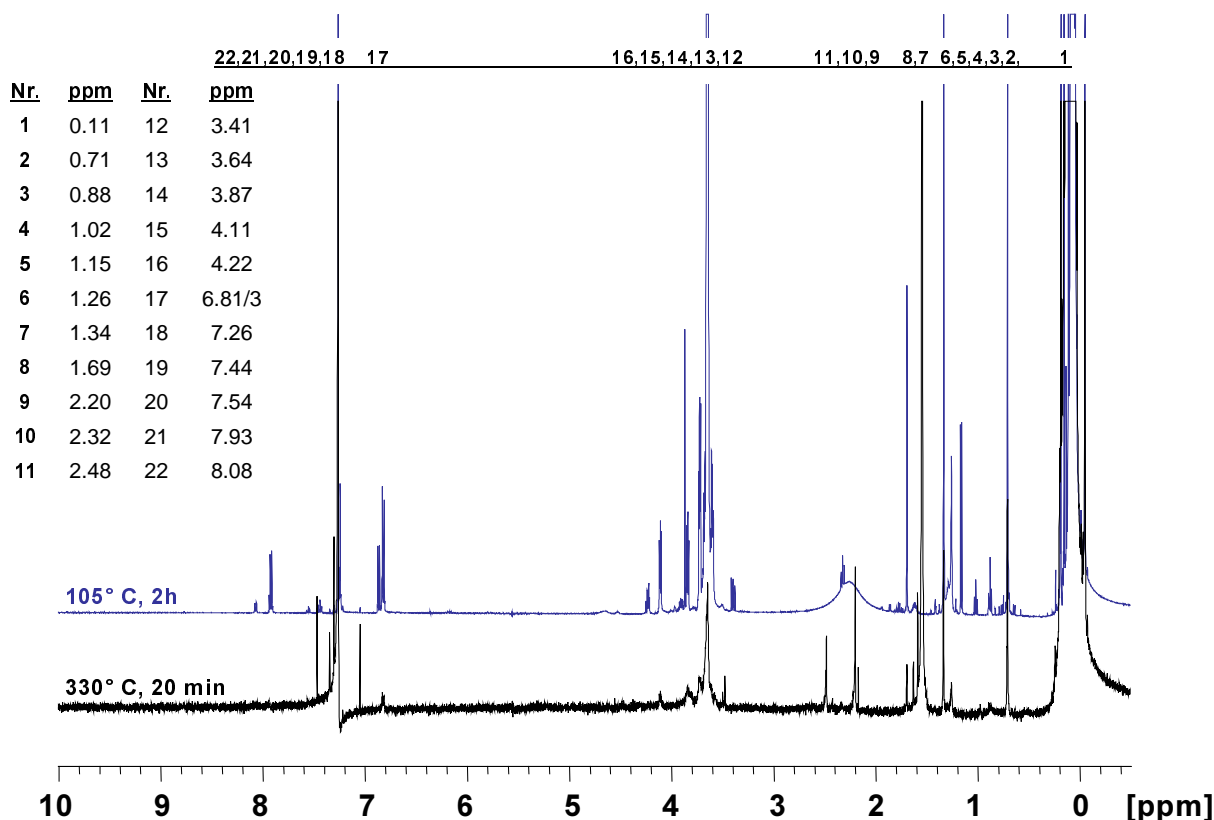


Abb. 114 500 MHz ^1H -NMR Spektren thermisch belasteter DC-Silikonölemulsionen (DC 365)

Im Bereich aliphatischer Protonen fallen die drei intensiven peaks bei 0.7, 1.3 und 1.7 ppm auf. Diese sind in ihrer Lage identisch mit der Gruppierung im später aufgezeichneten Spektrum von Triton-X-100[®] und ihre Integration ergibt das gleiche Verhältnis von 9:6:1.

Weiterhin sind im Bereich aromatischer Protonen einige Signale zu erkennen. Diese können bei vergrößerter Darstellung als zwei isolierte Spinsysteme von p-substituierten Aromaten erkannt werden (S1: 6.81+7.26 ppm und S2: 6.83+7.93 ppm). System 1 wird vom Lösemittel-

signal des CDCl_3 bei 7.26 ppm überlagert. System 1 zeigt eine identische Verschiebung wie die aromatischen Protonen im Spektrum von Triton-X-100[®] (vergleiche Abb. 119).

Sehr intensiv ist auch die Resonanz bei 3.6 ppm (Methylenprotonen von PEG-Ketten). Weitere Resonanzen von aliphatischen Protonen finden sich bei 0.88, 1.26, 2.32 und 4.22. Eine fast identische chemische Verschiebung zeigen auch Signale im Spektrum des zum Vergleich ausgewählten Sorbitanesters. Vor allem der mittelstarke peak bei 1.26 ppm deutet auf das Vorliegen einer längeren aliphatischen Kette mit mehreren CH_2 -Gruppen hin (vergleiche Abb. 119).

Aus der Summe dieser Informationen kann abgeleitet werden, daß mit hoher Wahrscheinlichkeit in der Emulsion ein ethoxyliertes Alkylphenol vom Triton-Typ und möglicherweise ein Sorbitan Fettsäureester in geringerer Konzentration vorliegen.

Das aromatische System 2 rührt evtl. von Konservierungsstoffen vom PHB-(p-hydroxybenzoesäure)-typ her. Die Literaturspektren [252] solcher Substanzen weisen entsprechende Signale auf.

Nach der Hitzebehandlung bei über 300° C hat sich das Spektrum verändert (Abb. 114). In dem bereits mit größerer Intensität gezeigten Spektrum finden sich neben dem immer noch sehr starken Silikonsignal nur noch schwache peaks im übrigen Bereich des Spektrums. Immer noch erkennbar sind die peaks Nr. 2, 7 und 8 des verzweigten Alkylsubstituenten des betreffenden Alkylphenols.

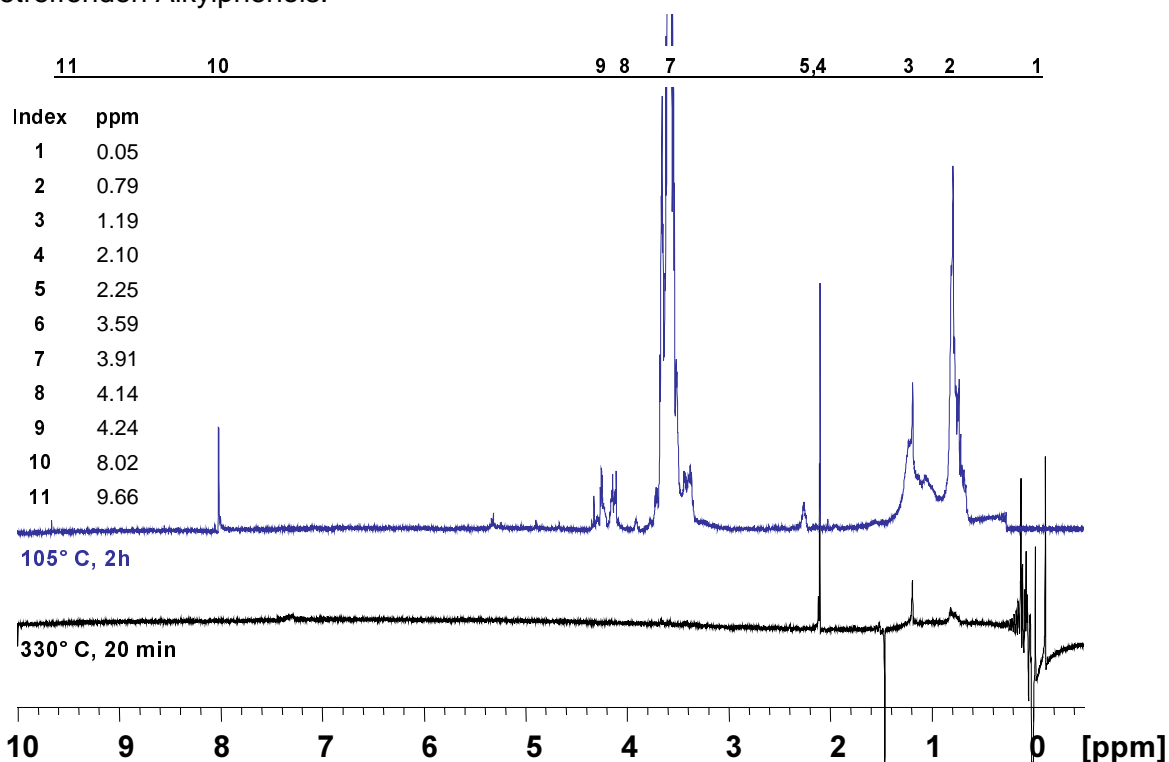


Abb. 115 500 MHz $^1\text{H-NMR}$ Spektren thermisch belasteter Baysilone-Ölemulsion-H (36%)

An weiteren typischen Signalen ist die breite Gruppe bei 3.6 ppm identifizierbar. Außerdem findet sich ein sehr schwaches Signal des Aromaten-Spinsystems 1 bei 6.82 ppm. Die peaks

bei 7.26 und 1.58 ppm stammen vom Lösemittel ($\text{CDCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$ in CDCl_3). Neu aufgetreten sind Signale bei 2.2 und 2.48 ppm.

Durch diese Probe ist ersichtlich, daß die Menge der enthaltenen Emulgatoren stark reduziert worden ist. Signale von Resten der PEG-Ketten und des substituierten Aromaten (6.8 ppm) sind noch zweifelsfrei zu identifizieren. Unter den Bedingungen dieses Modellversuches sind die Emulgatoren also nicht vollständig abgebaut worden.

Die neu auftauchenden Resonanzen zeugen davon, daß Umsetzungen der Emulgatoren stattgefunden haben. Diese führten zur Bildung von Fragmenten, die nicht näher charakterisiert werden können. Beim schwachen Signal bei 1.25 ppm könnte es sich um die aliphatische Kette einer freigesetzten Fettsäure handeln.

Bei der entwässerten Baysilone-Ölemulsion war ebenfalls eine Lösemittel- bzw. Silikonsignalunterdrückung notwendig, um die entsprechenden Emulgatorpeaks sichtbar zu machen. (Abb. 115: Die unterdrückten Bereiche bei 0.05, 7.26 und 1.5 ppm sind wegen Artefaktbildung ausgeblendet.)

Dominierend ist in diesem Spektrum das typische Methylenprotonensignal der PEG-Ketten bei 3.6 ppm. Typische Resonanzen eines Emulgators vom Alkylphenoltyp sind hier nicht zu erkennen. Die Anwesenheit einer solchen Substanz kann daher ausgeschlossen werden.

Stattdessen findet sich aber eine schlecht aufgelöste peak-Gruppe mit Maxima bei 0.79 und 1.19 ppm. Der Vergleich mit Literaturspektren [253] zeigt, daß diese Gruppierung typischerweise bei Fettsäurestrukturen, z.B. Estern ungesättigter Fettsäuren, auftritt. Bei breiten Gemischen, wie sie bei nichtionischen Emulgatoren vorliegen, kommt es im genannten Spektrenbereich dann zu den stark überlagerten Signalen.

Weitere peaks finden sich bei 4.2-4.3 ppm, die möglicherweise von ungesättigten CH-Strukturen hervorgerufen werden. Bei 8.02 ppm wird ein weiteres sehr scharfes Signal identifiziert. Die starke chemische Verschiebung des Signals kann z.B. von einem Carbonsäure-Proton stammen. Die Zuordnung des scharfen peaks bei 2.1 ppm ist unklar.

Aus diesen Informationen kann geschlossen werden, daß in diesem Produkt Emulgatoren vom Typ der Fettsäure- oder Fettalkoholester mit PEG-Ketten als hydrophilem Element vorliegen. (siehe dazu die Strukturen in Abb. 113c und d (evtl. mit freien Fettsäureanteilen)). Damit ist klar, daß als **Leitstrukturen** für die Emulgatorspurenanalyse v.a. die Resonanzen der Alkylphenole (aromatisch und aliphatisch), die Signale der PEG-Gruppen und von längeren aliphatischen Ketten, wie in Fettsäuren und Fettalkoholen, verwendet werden können.

Nach der Hitzebehandlung (Abb. 115 unten) können bei normaler Spektrenaufnahme neben den PDMS- und den $\text{CDCl}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Signalen keine peaks der typischen Strukturelemente erkannt werden. Detektierbar sind bei Lösemittelunterdrückung noch die Signale bei 2.1 und 1.2 ppm. Die Emulgatoren sind hier also weitestgehend zerstört worden, zurückgeblieben sind evtl. geringe Reste von schwerflüchtigen aliphatischen Ketten, wie Fettalkoholen oder -säuren.

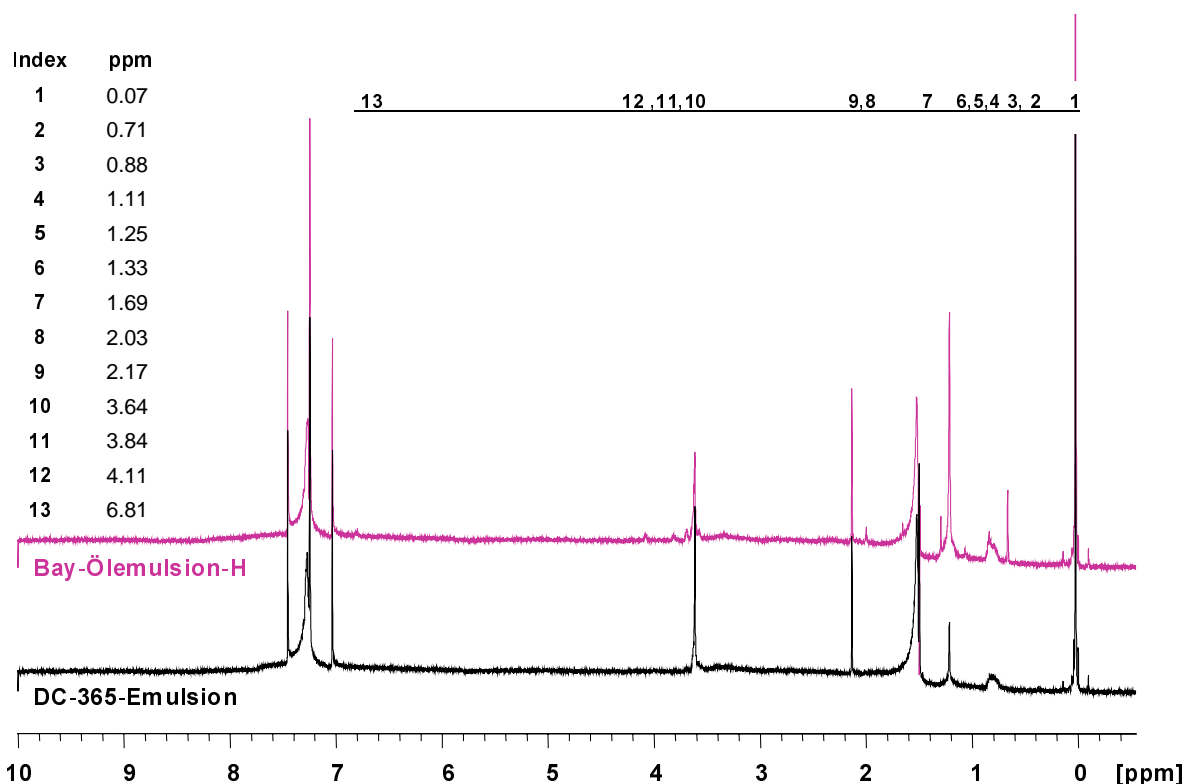


Abb. 116 500 MHz ¹H-NMR Spektrum von dehydratisierten Silikonölemulsionen (1:100 verdünnt); unten: Baysilone-Ölemulsion-H; oben: Dow Corning 365 Emulsion

Ganz ähnlich stellt sich das Spektrum der zusätzlich 1:100 verdünnten Baysilone und Dow Corning Emulsionen dar. Neben den peaks von PDMS, H₂O und Toluol sind nach Sättigung dieser Resonanzen noch deutlich charakteristische peaks der Emulgatoren zu erkennen. Die peaks des Alkylphenols (0.7, 1.3 und 1.68 sowie 6.8) im DC-Produkt fallen schwach aus. Bei beiden Emulsionen gut erkennbar ist die typische Gruppierung bei 3.6 ppm, die den PEG-Anteilen entspricht. Auffällig sind die intensiven peaks bei 1.25 und 2.17 ppm. Sie treten in beiden Spektren gleichermaßen auf. Beide stammen von Emulgatormolekülen. Die genaue Zuordnung dieser peaks ist nicht eindeutig. Bei Peak Nr. 5 handelt es sich wahrscheinlich um die Resonanz von Protonen einer langen CH₂-Kette (z.B. Fettsäure oder Fettalkohol, siehe dazu Formelbilder unter 15.2). Solche Elemente sind in beiden Produkten vorhanden.

Die Auswertung dieses Spektrums zeigt einerseits an, daß auch bei einer Reduktion der Emulgatoren um den Faktor 100 ein Nachweis möglich ist. Die Verstärkung der letztgenannten peaks (5+9) läßt andererseits eine teilweise Zersetzung der Emulgatoren während der Trocknung vermuten.

15.4.2 Emulgator-Strukturanalyse mit MALDI-TOF-MS und NMR

Die Analyse der isolierten Emulgatorfraktion lieferte charakteristische Spektren, die eine teilweise strukturelle Aufklärung erlaubten.

Die MALDI-Spektren der Dow Corning- und Baysilone-Emulgatoren zeigen gleichermaßen die Anwesenheit von oligo- bzw. polymeren Produkten an. In beiden isolierten

Emulgatorfraktionen finden sich zwei (Dow Corning) bzw. drei (Baysilone) unabhängig erscheinende Massenverteilungen.

Die Massendifferenz von aufeinanderfolgenden peaks beträgt in allen diesen Verteilungen 44 amu. Daraus kann gefolgert werden, daß es sich immer um homologe Substanzen handelt, die unterschiedlich lange Polyoxyethylen-Seitenketten besitzen ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} = 44$).

Bei Spreizung des Spektrums sieht man beim Extrakt aus der Baysilone-Ölemulsion immer eine begleitende zusätzliche Verteilung von peaks mit geringer Intensität. Die Massendifferenz zu den Hauptpeaks beträgt jeweils + 16 amu (siehe Abb. 117). Diese begleitenden peaks geben damit Auskunft über den Ionisierungsmechanismus. Die Ionisierung erfolgt bei den Baysilone-Emulgatoren unter Anlagerung von Natrium (Na^+) und Kalium (K^+) für die Haupt- respektive Nebenpeaks (Massendifferenz $\text{K}^+ - \text{Na}^+ = + 16$ amu). Teilweise sind auch schwache Nebenpeaks mit einer Massedifferenz von -16 amu sichtbar.

Bei der Dow Corning Fraktion ließ sich dieses Verhalten nur schwach beobachten. Grundsätzlich kommt aber ebenfalls eine Ionisierung durch Na^+ - bzw. K^+ -Anlagerung in Betracht. Die Vergrößerung des Bereiches zwischen m/z 1100 und 1400 zeigt, daß sich hier beide Serien überlagern. Die zweite Serie, die ebenfalls eine Massendifferenz von 44 amu aufweist (weiß auf schwarzem Grund) nimmt stetig an Intensität zu.

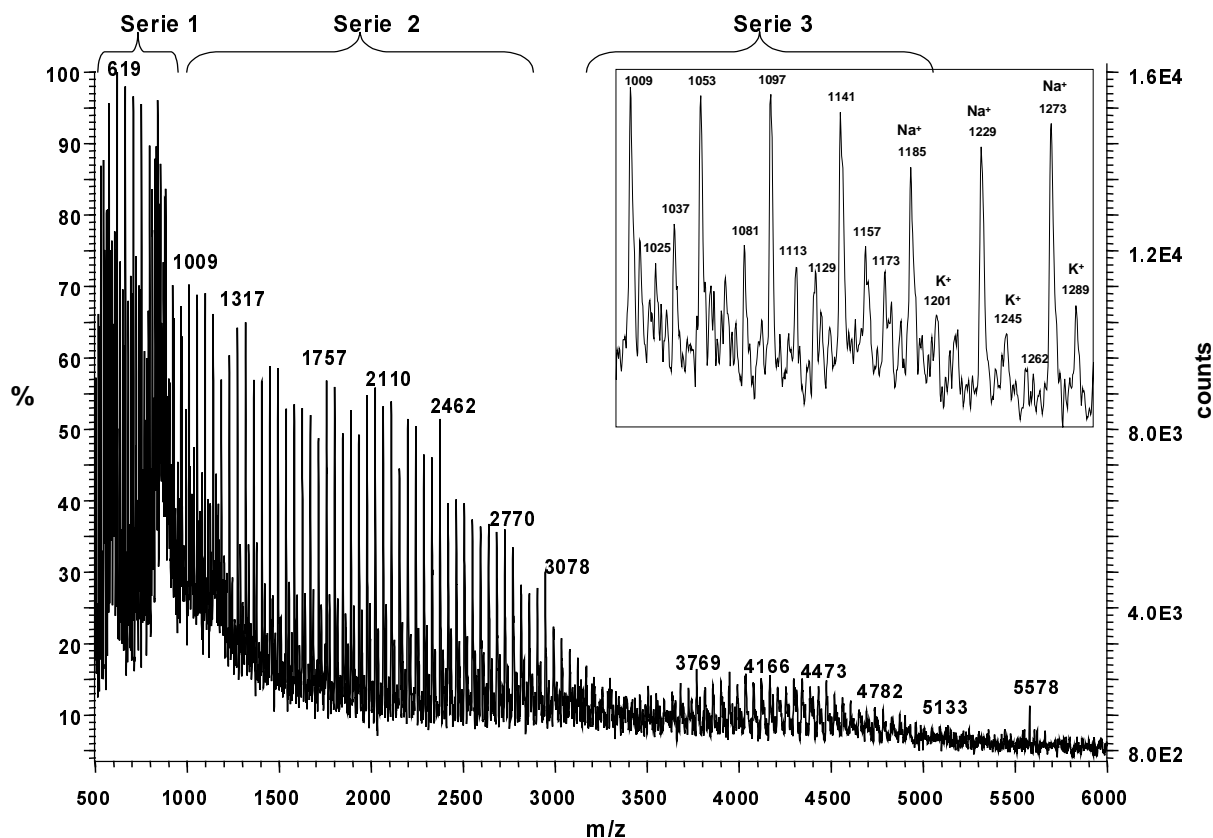


Abb. 117 MALDI-TOF Spektrum der Baysilone Emulgatorfraktion
Ausschnitt: Bereich zwischen m/z 1000 und 1300; Ionisierung durch Na^+ und K^+ ist gekennzeichnet

Die Anwesenheit von mehreren Serien läßt vermuten, daß in jedem Produkt zumindest zwei Emulgatorentypen vorhanden sind. Sicher ist auch, daß es keine Übereinstimmung zwischen

den beiden Produkten gibt. Offensichtlich enthalten beide also völlig unterschiedliche Produkte.

Es wurden anschließend unter Zugrundelegung der allgemeinen Formeln in 15.2 Molekülmassen für wechselnde Anteile an PEG-Seitengruppen berechnet und mit den Massenzahlen aus den einzelnen Verteilungen verglichen.

Dies fand unter der Voraussetzung statt, daß jeweils Natrium- oder Kaliumanlagerungen vorliegen. Zur jeweiligen Massensumme eines Grundmoleküls wurden daher 23 oder 39 amu addiert. Mögliche variable Fettsäuren oder Fettalkohole wurden aus Literaturübersichten von gängigen pharmazeutisch verwendeten Emulgatoren entnommen [254].

Für die Sorbitanester wurden als variable Molekülteile die Fettsäuren Laurin-, Palmitin-, Stearin- und Ölsäure entsprechend Polysorbat-20,-40,-60 und -80 eingesetzt.

Als variabler Fettsäureteil der Poloxyethylen-Triglyceride wurde die Ricinol- und Hydroxystearinsäure angenommen. Im Falle der Fettalkoholether wurde als aliphatischer Alkohol der Lauryl-, Cetyl-, Stearyl- und Oleylalkohol eingesetzt.

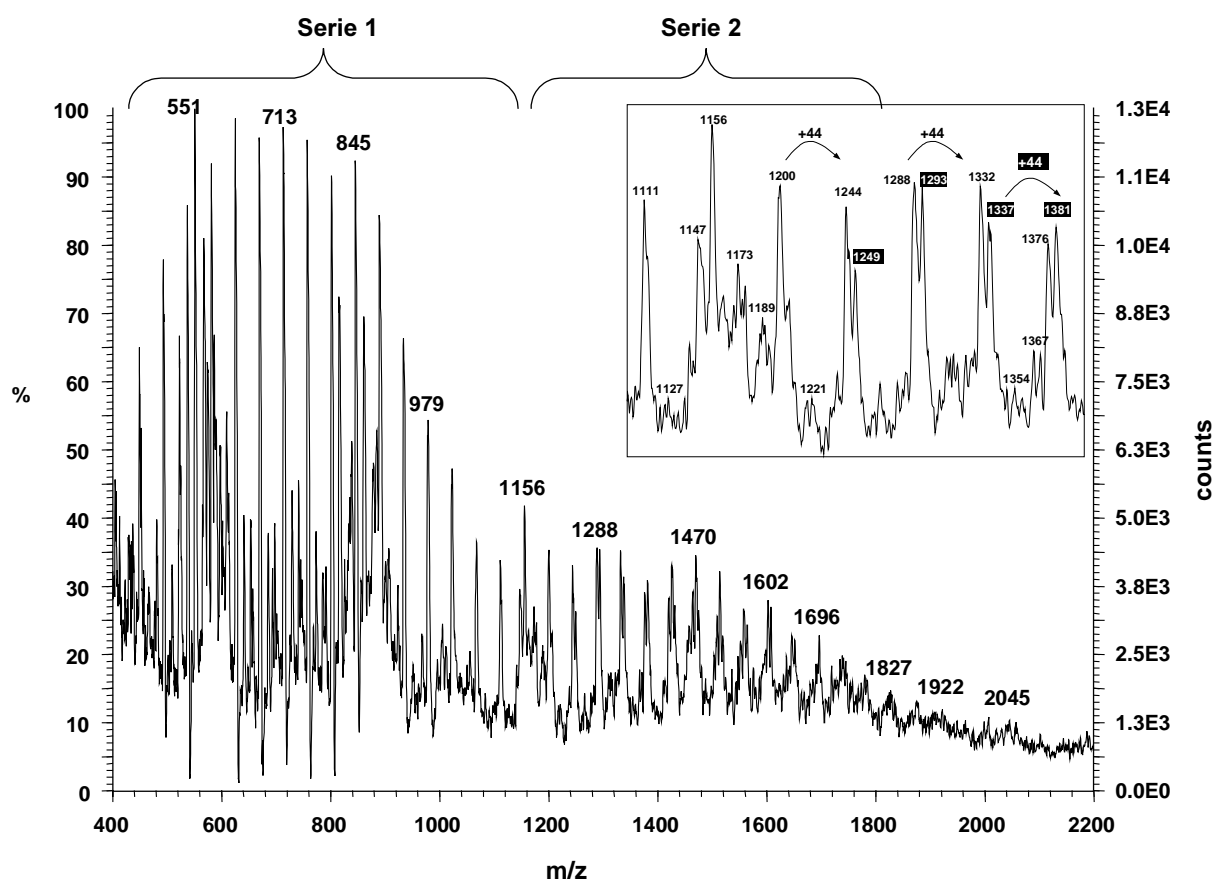


Abb. 118 MALDI-TOF Spektrum der Dow Corning Emulgatorfraktion
Ausschnitt: Überschneidungsbereich der Serien 1 und 2

Im nächsten Schritt wurde zu den vorstehend beschriebenen Massen eine variable Anzahl von Ethylenglycoleinheiten addiert (= Masse des Grundkörpers + 23 oder 39 + $n \times 44$; $n = 1-30$), um homologe Molekülmassen zu erhalten.

Der Vergleich der berechneten Massen mit den aus den Spektren erhaltenen führte im Falle von Dow Corning zur Identifizierung von zwei Substanzen. Die erste Serie stimmte mit den berechneten Massen von Na^+ -Komplexen eines Polyoxyethylen-t-Octylphenols (Triton-X-Typ) überein. Die zweite Serie war deckungsgleich mit dem polyethoxylierten Sorbitan-Laurat (Tween 20®).

Auch für den Baysilone-Emulgatorextrakt konnte eine Zuordnung gefunden werden.

Die zweite, sehr breite Serie konnte als Polyoxyethylen-Oleylether identifiziert werden. Die Anzahl der PEG Einheiten erstreckt sich dabei über einen breiten Bereich von $n = 15$ bis $n = 65$. Die schwach abgebildete dritte Serie deckt sich mit den Massenzahlen eines Polyoxyethylen-triglycerids (z.B. Macrogol-1500-Glyceroltriricinoleat DAC oder Polyoxyl-35 Castor oil NF). Die Anzahl der PEG-Einheiten beträgt $n = 70-80$.

Bei der Serie 1 handelt es sich um die doppelt positiv geladenen Ionen der Serie 2 unter Anlagerung von jeweils zwei Na^+ - oder K^+ -Ionen.

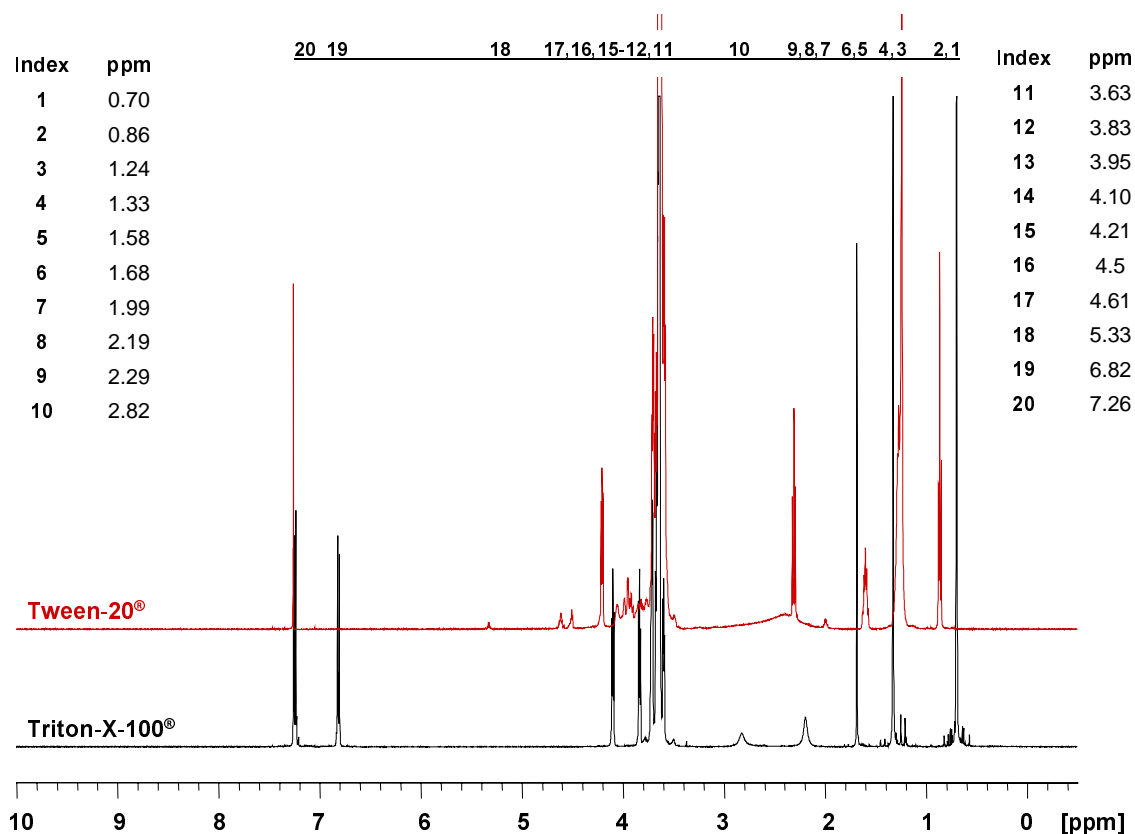


Abb. 119 500 MHz ^1H -NMR-Spektrum von zwei nichtionischen Emulgatoren

Es wurde damit festgestellt, daß die Silikonölemulsionen folgende Emulgatoren enthalten:

Dow Corning 365 medical grade: Triton-X und Polysorbat-20

Baysilone-H: Polyoxyethylen-Glycerol-Triricinolyester und Polyoxyethylen-Oleylether

Als Bestätigung der MALDI-Strukturanalyse wurden zum Vergleich Spektren der zwei identifizierten Emulgatoren aus der Dow Corning Emulsion aufgezeichnet (Abb. 119).

In den Spektren finden sich viele charakteristische Resonanzsignale, die sich auch im Spektrum der entwässerten DC-Emulsion (Abb. 114) identifizieren lassen.

Die stärksten Signale gehen bei Triton-X-100® (Abb. 119) von den Methylenprotonen der Polyethylenglycolanteile (11), von der tertiär-Octylgruppe (1,4,6) und von den aromatischen Protonen (19,20) aus.

Auch bei Polysorbat-20 resultiert die stärkste Resonanz von den Methylenprotonen der PEG-Seitenketten (11). Weitere Signale stammen von den OH-Endgruppen (7-10), von den Methyl- und Methylenprotonen (2,3,5) der Fettsäure und den Protonen am Sorbitangerüst (12-15).

15.4.3 Untersuchung von eingebrannten Silikonölen

Nach Charakterisierung der in kommerziellen Silikonölemulsionen enthaltenen Emulgatoren und Entwicklung der beschriebenen Modelle wurden die eingebrannten Silikonöle aus einbrennsilikonisierten Behältnissen extrahiert und analoge Analysen damit durchgeführt.

Für diesen wichtigen Analysenteil wurden entsprechende Kontrollproben mit nicht silikonisierten Glasbehältnissen präpariert, um Substanzen erkennen zu können, die möglicherweise durch die Probenaufarbeitung eingeschleppt werden. Erst dieser Vergleich erlaubt es, die Herkunft von entsprechend detektierten Resonanzsignalen zu differenzieren.

15.4.3.1 Silikonöl aus 100 ml Glaszylindern (eingebrannt aus: DC 365 Emulsion)

In den normal aufgenommenen Spektren (Abb. 120) waren keine Signale außer den Resonanzen von PDMS bei der silikonisierten Probe und den CDCl₃/H₂O-peaks sichtbar. Nach der Langzeitmessung mit Unterdrückung dieser drei bzw. zwei Signale sind nun zwei weitere peaks (2,3) im Spektrum zu erkennen.

Allerdings bemerkt man gleich, daß beide Resonanzen im Proben- wie auch im Kontrollspektrum enthalten sind. Es handelt sich dabei also nicht um tatsächlich aus dem Silikonextrakt stammende Substanzen, sondern um aus der Probenvorbereitung resultierende Spurenverunreinigungen. Negative peaks resultieren immer aus der Puls-Einstrahlung zur Signalunterdrückung.

Im Vergleich mit dem Spektrum der dehydratisierten Silikonölemulsion des zur Silikonisierung verwendeten Ausgangsproduktes wird festgestellt, daß keine Signale der für die verschiedenen Emulgatoren und Konservierungsstoffen charakteristischen Gruppen detektiert werden.

Die Anwesenheit von Emulgatorspuren im eingebrannten DC-Silikonöl kann damit ausgeschlossen werden.

Die Einbrennsimulation einer Emulsion in einem Glasvial hinterließ unter den gegebenen Bedingungen noch identifizierbare Spuren von Detergentien (Abb. 114). Es ist aber zu bemerken, daß die Bedingungen für diese Simulation stark von der realen Silikonisierung abweichen. Beim Aufziehen eines Silikonölfilmes auf eine Behältnisinnenfläche entsteht eine wesentlich größere Oberfläche, welche die Zersetzungsprozesse stark beschleunigt.

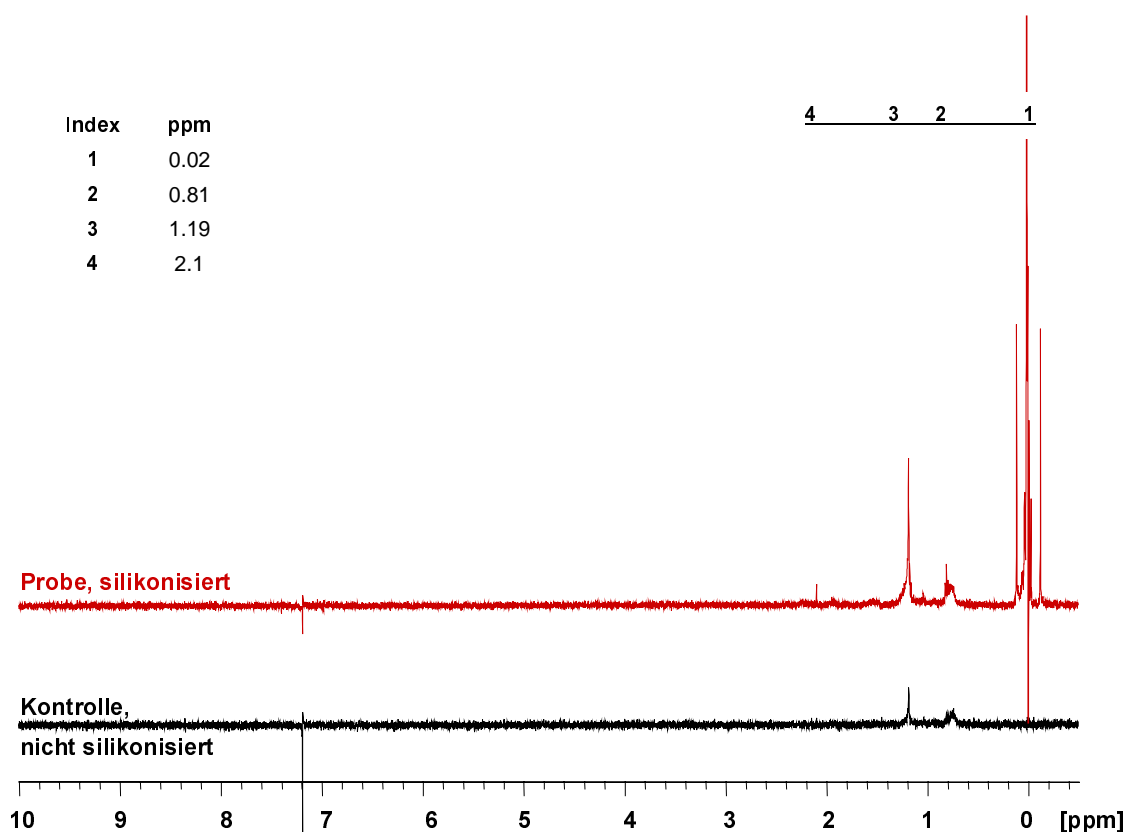


Abb. 120 500 MHz ^1H -NMR Spektrum einer eingebrannten Dow Corning Silikonölemulsion

Der äußerst schwache peak bei 2.1 ppm findet sich auch im Spektrum der hochoverhitzten DC-Silikonölemulsion wieder. Es ist daher möglich, daß dieses Signal von Spuren eines Zersetzungsproduktes verursacht wird, auf Grund seiner schwachen Intensität ist es aber zu vernachlässigen.

15.4.3.2 Silikonöl aus 20 ml Glasvials (eingebrannt aus Baysilone-H-Emulsion)

Unter identischen Bedingungen wurden auch die extrahierten, eingebrannten Silikonöle einer weiteren Behältnisart analysiert. Die Gläser werden in diesem Fall mit einer anderen Silikonölemulsion behandelt, die auch andere Emulgatoren enthält (siehe 15.4.1).

Neben dem Silikonanteil sind im extrahierten Silikonöl aus Injektionsflaschen einige weitere Protonen-Resonanzen zu erkennen. Die peaks des CDCl_3 7.0 und 7.6 ppm sind nicht markiert (es handelt sich hier um die ^{13}C -Satelliten des Lösemittelsignals, welche durch die entsprechende Pulsunterdrückung nicht erfaßt werden (gleicher Effekt bei PDMS)).

Genau wie auch bei der Untersuchung der Dow Corning Emulsion kann festgestellt werden, daß alle nicht-Silikon-peaks in der Probe wie auch in der Kontrollprobe auftauchen. Es handelt sich daher um nicht verwertbare Signale eingeschleppter Substanzspuren aus der Probenvorbereitung.

Die Ergebnisse aus der Kernresonanzspektroskopie zeigen damit, daß unter den gegebenen Bedingungen keine Überreste von Emulgatoren im eingebrannten Silikonöl zu finden sind. Die Überprüfung der Richtigkeit des Verfahrens erfolgte durch Modellberechnungen und durch Mitführung von Kontrollproben.

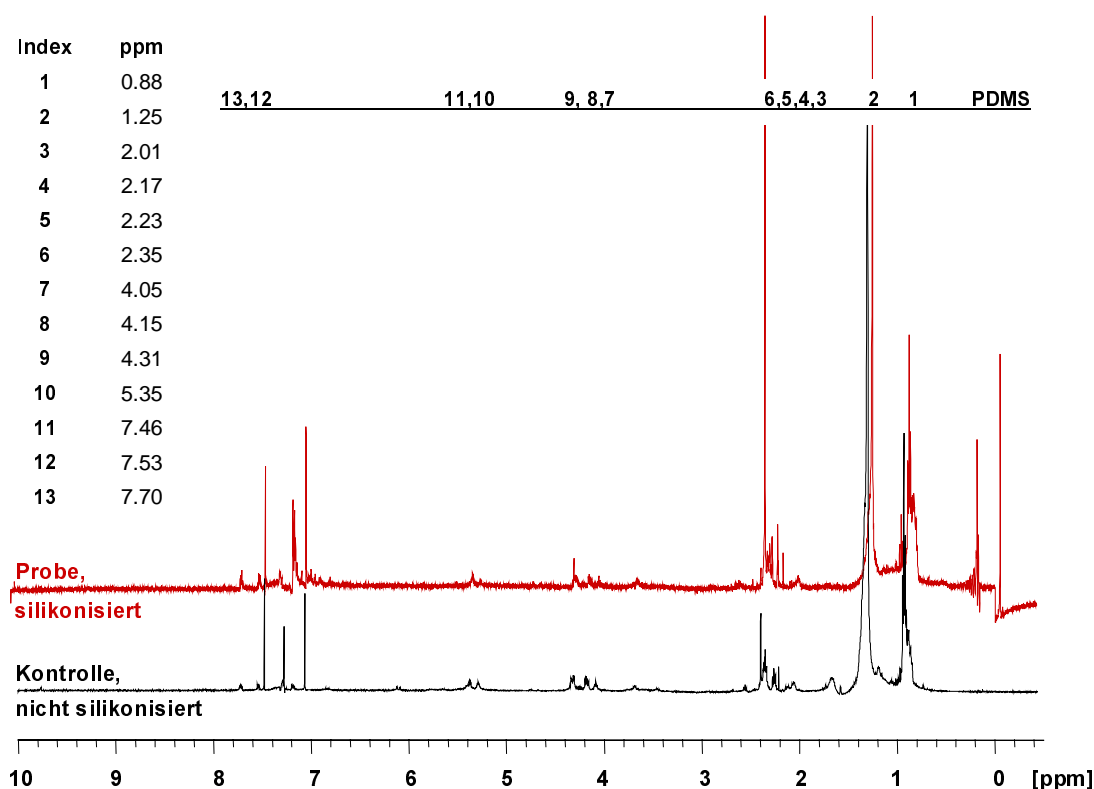


Abb. 121 500 MHz ^1H -NMR Spektrum einer eingebrannten Baysilone Silikonölemulsion

In der entwässerten Emulsion konnten auch peaks von Konservierungsstoffen identifiziert werden. Alle Signale dieser Substanzen sind nach der Einbrennsilikonisierung ebenfalls verschwunden und bestätigen daher deren Entfernung aus der Emulsion. Die Betrachtung physikalischer Daten wie Schmelz- und Siedepunkten z.B. von PHB-Estern und Benzoesäure (alle unter 300°C) sowie die Erwägung ihrer Hydrolyseempfindlichkeit bestätigt die experimentell gewonnenen Daten.

15.5 ERGEBNISSE [FTIR]

Für alle IR-Untersuchungen wurden dieselben Lösungen verwendet, die zuvor mit Kernresonanzspektroskopie analysiert worden waren. Dazu wurde eine definierte Menge auf einen leeren KBr-Preßling aufgetropft und nach Verdunsten des Lösemittels (CDCl_3) das Spektrum aufgezeichnet. Es werden im folgenden die analogen Ergebnisse gezeigt.

15.5.1 reine Emulgatoren

Von den reinen Emulgatoren (nur für Dow Corning: Triton-X-100[®] und Polysorbat-20) wurden Vergleichsspektren aufgezeichnet, um typische Schwingungen aufzufinden. Darin befinden sich zahlreiche Absorptionsbanden, die in Abb. 123 mit den entsprechenden Wellenzahlen gekennzeichnet sind. Einige lassen sich bestimmten Strukturelementen zuordnen.

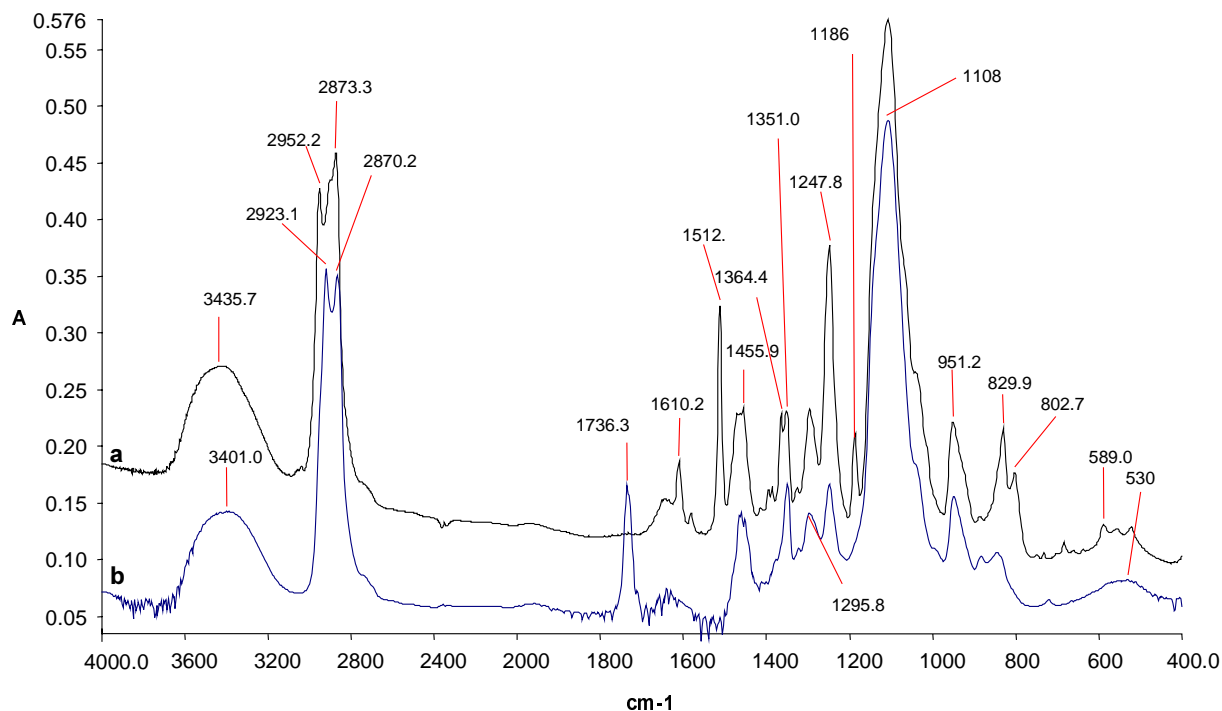


Abb. 122 FTIR-Spektren von nichtionischen Emulgatoren
a) Triton-X-100®; b) Polysorbat-20

Die breite Bande bei ca. 3500 cm^{-1} wird von den endständigen OH-Gruppen verursacht. Daneben finden sich die CH-Valenzschwingungen, die von den aliphatischen CH-Gruppen der PEG-Anteile und z.B. den Fettsäureketten hervorgerufen werden. Diese haben bei den beiden Emulgatortypen verschiedene Maxima. Die Bande der aromatischen CH-Schwingung beim Alkylphenol (3050 cm^{-1}) tritt nur äußerst schwach auf. Im Spektrum des Polysorbates ist typischerweise eine Esterbande bei 1736 cm^{-1} zu finden.

Wichtig ist noch die Absorption bei 1351 cm^{-1} , die auf die Methylengruppen der PEG-Ketten zurückgeht. Diese C-H Deformationsschwingung kann auch als Doppelbande wie bei Triton-X-100® auftreten.

Die sehr starke Bande bei 1108 cm^{-1} stammt von den Ether (C-O-C)-gruppen. Die Bande bei 1610 cm^{-1} im Spektrum von Triton-X-100® ist eine aromatische C=C-Schwingung. Die Spektren stimmen in allen Bereichen mit Literaturspektren [255] überein. Eine detaillierte IR-spektroskopische Charakterisierung nichtionischer Detergentien kann bei Nadeau [244] nachgelesen werden. Dort sind weitere Schwingungen des Fingerprintbereiches aufgeführt. Bei Longman und Walz et al. [242,245] wird ebenfalls die Anwendung der IR-Methodik zur Analyse von entsprechenden Emulgatoren diskutiert.

15.5.2 Modellversuche mit thermisch behandelten Silikonölemulsionen

Es wurden die Spektren der eingetrockneten und der hocherhitzten Silikonölemulsion mit Spektren der Emulgatoren verglichen, um herauszufinden, welche Absorptionsbanden zur Auswertung geeignet sind.

In Abb. 123 ist nur der vergrößerte Spektrenbereich zwischen 4000 und 1300 cm^{-1} dargestellt. Im übrigen Bereich waren durch die starke Dominanz des Silikonöls keine Überlagerungen festzustellen. Man sieht gleich, daß diese Methodik dem NMR-Verfahren hinsichtlich der Nachweisgrenze stark unterlegen ist, da eine kleine Emulgatormenge neben sehr viel Silikonöl nur schwache Absorptionsbanden ergibt.

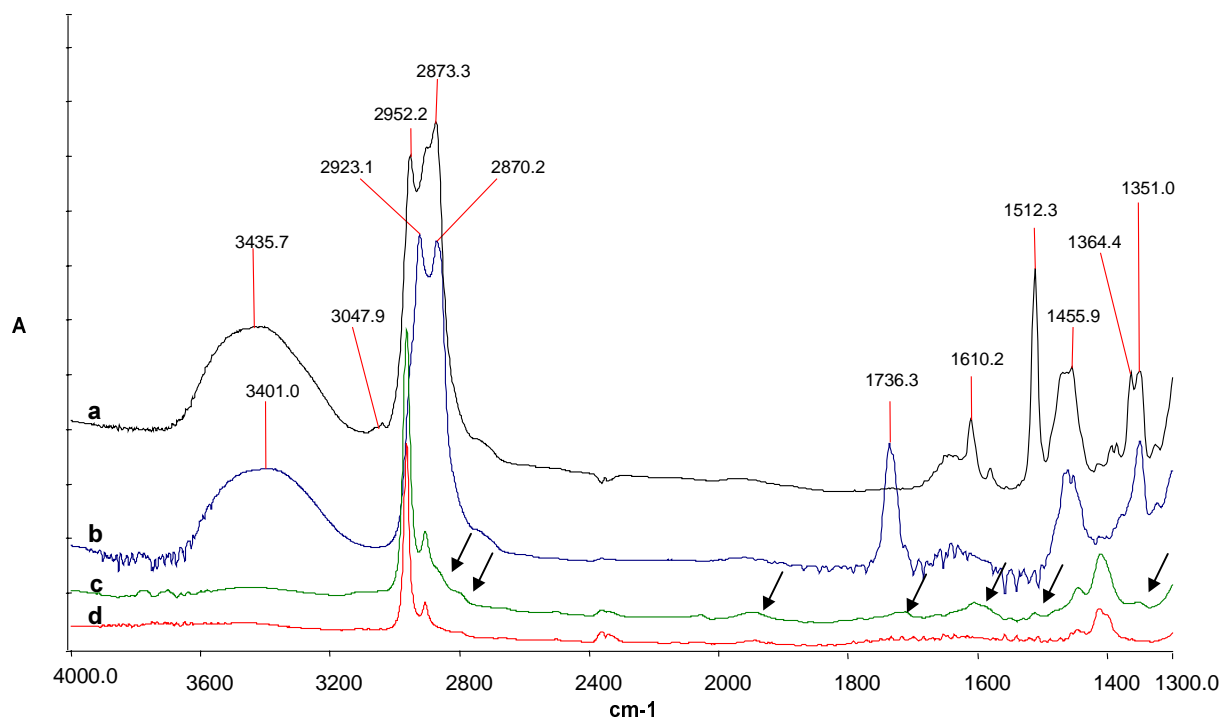


Abb. 123 FTIR-Spektren von Emulgatoren und thermisch behandelter DC 365 Emulsion
a) TX-100; b) PS-20; c) DC-365 (dehydratisiert); d) DC-365 (hoherhitzt)

Diese werden überhaupt nur dort sichtbar, wo keine Banden des Polydimethylsiloxans liegen. Identifiziert werden können Emulgator-Banden bei 1350, 1512, 1610, 1945, 2800 und 2870 cm^{-1} , die durch entsprechende Pfeile kenntlich gemacht werden. Im Spektrum der hoherhitzten Emulsion sind diese Banden sämtlich nicht mehr zu erkennen.

Am deutlichsten treten insgesamt betrachtet die Methylenschwingung bei 1350 cm^{-1} und die Bande bei 1512 cm^{-1} hervor.

15.5.3 Auswertung von Proben- und Kontrolleextrakten

Entsprechend schwach fallen auch die Vergleiche mit den extrahierten Silikonölen aus (Abb. 124). Dies wird am Beispiel der Baysilone-Emulsion bzw. dem Extrakt aus 20 ml Vials erläutert.

Während in der bei 105° C eingetrockneten Silikonölemulsion noch schwache Banden der Emulgatoren identifiziert werden konnten, finden sich im Spektrum der erhitzten Modellprobe, der Kontrollprobe und dem extrahierten, eingebrannten Silikonöl keine dieser Banden. Die Schultern im C-H Valenzbereich (2848 und 2800 cm^{-1}) zu niedrigeren Wellenzahlen hin sind zwar auch im eingebrannten Silikonöl zu bemerken, jedoch finden sich auch schwache Absorptionen im Spektrum der unsilikonisierten Kontrollprobe.

Einzig bei 1948 cm^{-1} tritt in allen Silikonöl-haltigen Spektren eine schwache, breite Bande auf, die in der Kontrollprobe nicht enthalten zu sein scheint. Dieser Effekt ist als Interpretationsgrundlage jedoch zu schwach. Schwache OH- Banden finden sich in allen Spektren, diese resultieren jedoch aus den KBr-Preßlingen, die bei den Analysen immer etwas Wasser aufnehmen.

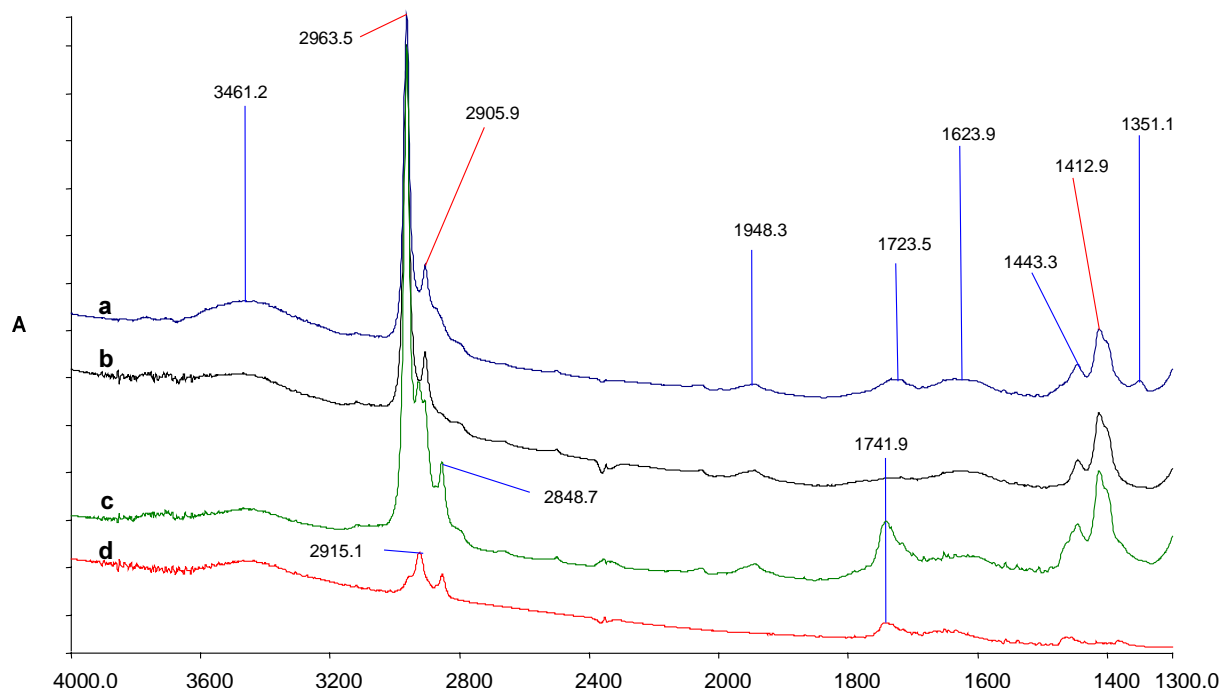


Abb. 124 FTIR-Spektren thermisch behandelter Silikonölemulsionen
 a) Baysilone-Ölemulsion-H (dehydratisiert); b) Baysilone-Ölemulsion-H (hocherhitzt)
 c) Extrakt aus einbrennsilikonisiertem Vial d) Extrakt aus unsilikonisiertem Vial

Die Bande bei 1741 cm^{-1} stammt aus Verunreinigungen, da sie in Proben- und Kontrollspektren gleichermaßen auftritt.

Die einzige Bande, die einen klaren Hinweis geben könnte, ist die CH-Schwingung bei 1350 cm^{-1} . Diese ist im Spektrum der silikonisierten Probe jedoch nicht zu identifizieren.

Qualitativ das gleiche Ergebnis zeigt auch die Auswertung der Dow Corning Produkte, die daher nicht dargestellt sind. Auch hier fehlen charakteristische Banden, die auf eine Anwesenheit von Emulgatoren hindeuten könnten. Verunreinigungen sind dort geringer ausgeprägt, aber an Hand der Kontrollprobe ebenfalls klar zu identifizieren.

Basierend auf den mit Infrarot-Spektroskopie erhaltenen Ergebnissen bei der Analyse derselben Lösungen, die auch für NMR-Analysen verwendet wurden, gelangt man auch hier zu der Feststellung, daß keine Emulgatorbestandteile in den eingebrannten Silikonölextrakten zu identifizieren sind.

Alle beschriebenen Analysen wurden in einem zweiten Versuchsblock auch mit dem für Emulgatoren besser geeigneten Lösemittel Methanol (PDMS: schwer löslich) durchgeführt. Sowohl bei den Modellversuchen als auch bei der Analyse von Behältnisextrakten und Kontrollproben wurden gleiche Ergebnisse erhalten.

Da durch Methanol nur wenig Silikonöl gelöst wird, besteht grundsätzlich sogar die Möglichkeit einer selektiven Ablösung von silikonfremden Stoffen, die v.a. bei Verwendung der IR-Spektroskopie nützlich sein könnte, da es dort wesentlich schwieriger ist, kleine Mengen Fremdstoffe neben einem sehr großen Silikonanteil nachzuweisen. Allerdings ist hierbei der Nachteil zu beachten, daß durch die kaum stattfindende Lösung des Silikonöls auch darin eingeschlossene Fremdstoffe wie Emulgatoren durch das Lösemittel vermutlich nicht erreicht werden.

In den NMR-Spektren ist das PDMS-Signal bei 0.05 ppm bei den MeOH-Extrakten nur sehr schwach zu sehen, alle Resonanzen der Emulgatoren stellen sich aber genauso dar wie auch bei Verwendung von CDCl_3 .

15.6 ZUSAMMENFASSUNG

In einer spektroskopischen Studie wurde die Frage bearbeitet, inwieweit nach der Einbrennsilikonisierung neben dem Silikonöl noch Hilfsstoffe (im wesentlichen Emulgatoren) aus den eingesetzten Silikonölemulsionen nachweisbar sind.

Dazu wurden die kernmagnetische Resonanzspektroskopie und die FT-IR-Spektroskopie eingesetzt und auf dieselben Prüflösungen angewendet.

Zunächst wurden die enthaltenen Emulgatoren näher charakterisiert. Dazu wurden NMR-Spektren von entwässerten Emulsionen und Spektren von handelsüblichen nichtionischen Detergentien aufgenommen. Durch Vergleich mit ausgewählten Reinsubstanz- und Literaturspektren konnte die chemische Gruppe der betreffenden Substanzen bestimmt werden.

In einer Berechnung wurde eine Nachweisgrenze von 100 µg pro Emulgator als Mindestkriterium festgesetzt. Die in diesen Mengen enthaltenen Substanzen verursachten starke und problemlos nachweisbare peaks im NMR-Spektrum.

Ohne weitere Maßnahmen ruft auch bei stark reduzierten Mengen im NMR auswertbare Signale hervor. Dies ist z.B. bei den hitzebehandelten Proben (Einbrennsimulation) der Fall.

Die Nachweisgrenze kann durch Unterdrückung der starken Lösemittel- und PDMS-Resonanzen weiter abgesenkt werden. Weitere Modellversuche mit stark verdünnten Silikonölemulsionen zeigten, daß mit der Methode insgesamt 1/100 der zunächst berechneten Emulgatormenge entsprechend einer Absolutmasse von 1 µg als limitierende Nachweisgrenze detektiert werden kann.

Bezogen auf eine absolute Masse von ca. 4 mg Silikon/Probe entspricht dieser Wert einer Konzentration von 250 ppm.

Dieselben Modellproben wurden auch IR-spektroskopisch untersucht. Dabei konnte zumindest an Hand der dehydratisierten Emulsionen gezeigt werden, daß die ursprünglich in der Emulsion enthaltenen Mengen von Emulgatoren gerade noch durch schwache spezifische Banden erkannt werden können. Bei der im Ofen erhitzten Emulsion zeigt sich dann die Unterlegenheit der IR-Methode gegenüber der NMR-Spektroskopie, welche problemlos die bereits stark reduzierten Emulgatormengen detektiert. Mit IR lassen sich hier durch die Abwesenheit von Fremdbanden keine Aussagen mehr treffen.

In dem für die IR-Methode zugänglichen Meßbereich können also nur Beimengungen von Emulgatoren von ca. 2.5% erkannt werden. Das Verfahren ist daher in diesem Fall 100fach unempfindlicher gegenüber der NMR-Spektroskopie.

Im Vergleich mit der NMR-Spektroskopie muß festgestellt werden, daß die FTIR Methodik spurenanalytisch wesentlich unempfindlicher ist. Die Modellversuche mit verschiedenen vorbehandelten Emulsionen zeigen, daß eine genauso starke Differenzierung von Silikon- und Fremdbestandteilen wie mit der NMR Spektroskopie im vorliegenden Fall nicht möglich ist.

- Die NMR Spektren der eigentlich untersuchten Proben reflektieren ein klares Ergebnis. Mit der geprüften Methode konnten keine Emulgatoren oder daraus entstandene Substanzbruchstücke gefunden werden. Diese werden daher im Rückschluß durch die Einbrennsilikonisierung zerstört. Die FT-IR Daten bestätigen diese Ergebnisse.
- Die NMR-Methode erlaubte abgeschätzt den Nachweis von ca. 1/100 der ursprünglich eingesetzten Emulgatormenge. Innerhalb dieses Meßbereiches wurden jedoch keine Emulgatoren gefunden.
- Auch Konservierungsstoffe können nach der Einbrennsilikonisierung nicht mehr nachgewiesen werden. Sie sind daher ebenfalls aus dem Gemisch entfernt worden. Die hydrolyseempfindlichen Ester werden dabei wahrscheinlich gespalten und die entstehenden Produkte bei Temperaturen von 310-320° C abdestilliert.
- Mit Kontamination des im Behältnis enthaltenen Produktes oder mit veränderten Grenzflächeneigenschaften der Innenwand ist nicht zu rechnen.
- Alle neben PDMS detektierten Stoffe konnten durch Mitführung von Kontrollproben der Probenvorbereitung zugeschrieben werden.
- Die ¹H-NMR-Spektroskopie zeigte sich als ideales Verfahren, organische Fremdstoffe neben Polydimethylsiloxan nachweisen zu können, wohingegen sich die IR-Spektroskopie nur sehr begrenzt für den Nachweis von Spurenverunreinigungen in Silikonölen einsetzen läßt.
- Die MALDI-TOF Massenspektroskopie erwies sich als ausgezeichnete Methode, die oligomeren Emulgatoren zu charakterisieren. Bei Kenntnis von möglichen Typen kann eine Vergleichsberechnung die unbekannten Substanzen identifizieren.

Das Ergebnis der Zerstörung der Emulgatoren während der Einbrennsilikonisierung läßt sich auch im Zusammenhang von mit anderen Methoden erhaltenen Befunden diskutieren. Mit TG-MS konnte im Rahmen von Modell-Analysen z.B. die Hydrolyse von PEG-Anteilen aus Emulgatoren schon bei Temperaturen oberhalb von 100° C registriert werden

17 SPURENANALYTISCHE BESTIMMUNG VON SILIKONÖLEN IN WÄSSRIGEN PARENTERALIA UND -BEHÄLTNISSEN

17.1 EINFÜHRUNG UND PROBLEMSTELLUNG

Die Anwendung von Polydimethylsiloxanen als Gleitmittel in vorgefüllten Spritzen und Kartuschen sowie als Hydrophobisierungsmittel für pharmazeutische Glaspackmittel zeigt folgende Probleme auf:

- Ausmaß der Migration von Silikonen in flüssige Arzneimittel
- Beeinflussung der Migration durch Lagerungsbedingungen
- Wiederfindungsrate von Silikonöl nach Einbrennsilikonisierung auf den Oberflächen der behandelten Behältnisse

Zur Untersuchung dieser Problematik bedarf es der Entwicklung geeigneter Methoden, die es erlauben, die betreffenden Organosiliciumverbindungen selektiv und in Spuren zu erfassen.

Grundsätzlich erschwert wird diese Forderung durch das ubiquitäre Vorkommen von Silikonverbindungen in unserer Umwelt. Wie in der Einleitung dargestellt, werden Silikone industriell als Hilfsstoffe für die verschiedensten Zwecke eingesetzt. Daher muß bei der Verfahrensentwicklung und -durchführung immer sorgfältig über mögliche Kontaminationsquellen nachgedacht werden.

Auch im Labor existieren einige Störungsquellen durch Silikonverbindungen. Bei Glasapparaturen ist der Einsatz von Silikonen als Schliffett weit verbreitet.

Gummitteile (Septen, Stopfen) bestehen häufig aus Silikonkautschuk und enthalten zudem an ihren Oberflächen Reste von Silikonölen, die bei der Produktion als Formentrennmittel eingesetzt werden. Auch im Gummi selbst können niedermolekulare, v.a. cyclische Siloxane enthalten sein, die beim Kontakt mit Lösemitteln herausgelöst werden [180].

Glaswolle kann zur Deaktivierung silanisiert worden sein und so eine Quelle für Störungen darstellen.

Besondere Aufmerksamkeit verdient die Tatsache, daß Silikone eine hohe Affinität zu Glasoberflächen haben und daher dazu neigen, auf diesen zu spreiten. Solche Beläge werden durch mehrfache Behandlung mit geeigneten Lösemitteln entfernt [256]. Wenn nicht bekannt ist, welcher Natur die Beläge sind oder ob diese hitzebehandelt wurden, empfiehlt es sich, hydrolytische Verfahren einzusetzen [257,258].

17.2 AUSWAHL DES ANALYTISCHEN VERFAHRENS

Grundsätzlich stehen spezifische und nichtspezifische Methoden zur Spurenanalytik von Organosiliciumverbindungen in Spuren zur Verfügung. Zu den ersten zählen GC-, MS-, IR- und NMR-Techniken sowie untereinander gekoppelte Verfahren.

Nicht selektiv für organische Siliciumverbindungen sind naßchemische, photometrische und atomspektroskopische Techniken.

Mit der Gaschromatographie lassen sich neben der Möglichkeit zur Kopplung mit spezifischen Detektionstechniken für einzelne Siloxane geringste Nachweisgrenzen erzielen (Subnanogramm-Bereich [259]), jedoch sind höhermolekulare Siloxane hiermit nicht erfassbar.

Spuren von niedermolekularen Siloxanen linearer und cyclischer Natur wurden in biologischen Geweben detektiert und bestimmt [193,194].

Die gleiche Problemstellung wurde von Garrido et al. [260] mit NMR bearbeitet.

Anhoury et al. [261] entwickelten eine NMR-Methode zur Bestimmung handelsüblicher Silikonöle auf Kanülen von Einwegspritzen.

Sehr spezifisch lassen sich Silikonverbindungen mit der IR- Spektroskopie nachweisen und bestimmen. Dem Detektionslimit (LOD) sind dabei allerdings je nach Methodik Grenzen gesetzt. Messungen in Lösung oder mit KBr-Preßlingen erfordern eine Endkonzentration von 0.05-0.5 mg/ml [262,263,264]. Durch Anreicherung des Silikonöls bei der Probenaufarbeitung kann die Nachweisgrenze bezogen auf das untersuchte Medium bis in den einstelligen ppm-Bereich abgesenkt werden [262,264].

Mit den Möglichkeiten der infrarotspektrometrischen Bestimmung von Silikonölen auf Oberflächen von pharmazeutischen Packmitteln beschäftigten sich erstmalig Fuhrmann und Glänzer [263].

17.2.1 Atom-Absorptions-Spektroskopie

Für die Analyse in geringeren Konzentrationsbereichen bieten sich atomspektrometrische Analyseverfahren an, welche Silikonverbindungen als Silicium nachweisen. Trotz der geringen Organospezifität haben sich verschiedene Techniken in der Silikonanalytik etabliert:

- Atom - Absorptions - Spektroskopie (AAS)
- Atom - Emissions - Spektroskopie (AES)
- Inductively-Coupled-Plasma-Spektroskopie (ICP-AES)

Spezifität muß bei diesen Techniken durch die Probenvorbereitung bzw. -abtrennung gewährleistet werden.

Die weiteste Verbreitung hat die AAS erfahren. Seit den 60er Jahren wird diese Technik zur Analyse von organischen Siliciumverbindungen eingesetzt.

Grundsätzlich problematisch ist die geringe Robustheit und Übertragbarkeit der entwickelten Methoden. Das bedeutet, daß jedes analytische Problem individuell bearbeitet und sorgfältig validiert werden muß, um verwertbare Ergebnisse zu erhalten.

Die Flammen-AAS verhält sich im allgemeinen etwas robuster gegen Störungen, ist aber auf der anderen Seite auch weniger sensitiv.

Demgegenüber lassen sich mittels Atomisierung im Graphitrohr äußerst geringe Nachweisgrenzen erzielen. Dies erfordert schon allein deswegen sorgfältigsten Umgang mit der Probe. Das bedeutet, daß ein hoher Anspruch an die Entwicklung jeder individuellen Methode gestellt wird.

Sowohl für die Flammen- als auch die Graphitrohr-Technik wurde durch multizentrische Studien gezeigt, wie unterschiedlich Ergebnisse bei gleichem Untersuchungsgut ausfallen können, obwohl jede Methode für sich genommen valide Ergebnisse lieferte [265,266].

17.3 FLAMMEN-AAS ALS METHODE ZUR BESTIMMUNG VON SILIKONÖLSPUREN IN RÖNTGENKONTRASTMITTEL - INFUSIONSLÖSUNGEN

17.3.1 Zielvorstellung/Literatur

Angestrebt wurde eine Nachweisgrenze zwischen 0.1 und 1 ppm Silikonöl pro ml Kontrastmedium, die bei Bedarf durch entsprechende Anreicherung erzielt werden sollte. Durch Prüfung mittels Extraktion eines Kontrastmittels sollten störende Einflüsse der Matrix untersucht werden.

Nur wenige Autoren publizierten über die Bestimmung von Silikonöl und Silicium in pharmazeutischen Formulierungen [267,268,269]. Deren methodischen Daten zeigt Tab. 45.

Referenz	Analyt	Gerät	Probenvorbereitung	Auswertung	LOD	WFR [%]	Standard
Spanjers L.G. Klein J.P. [267]	Silikonöl in gefriergetrockneten pharmaz. Präparaten		Adsorption an DC – Platte Extraktion mit MIBK	Kalibriergerade	50 ug PDMS/Platte		
Hurtubise R.J. [268]	Silicium in Streptomycin	Perkin-Elmer Modell 403	Streptomycin in Wasser gelöst Standardzugabe	Standard-Addition	5 ppm Silicium		NaSiO ₄
Miller J.R. Helprin J.J. Finlayson J.S. [269]	Silikonöle in Einwegspritzen	Perkin-Elmer Modell 303	A) Flüssig-Extr. mit MIBK B) Spülen mit Wasser und anschließende Extraktion des Wasserextraktes mit MIBK	Kalibriergerade	50 ppm	98	Silikonöl (un-spezifiziert) in MIBK

Tab. 45 Flammen-AAS in der pharmazeutischen Silikonanalytik

Interessant ist die Publikation von Miller et al. [269], die den Gehalt von Silikonöl in ungefüllten Kunststoff-Einwegspritzen bestimmten. Sie untersuchten dabei auch, inwieweit Silikonöl mit Wasser von den Spritzen abgewaschen werden konnte, um die Migration in ein appliziertes Arzneimittel bei der Verwendung der Spritze zu simulieren.

Die Nachweisgrenze der Methode lag bei ca. 50 ppm, die mittlere Wiederfindungsrate bei 98%. Dabei ließen sich deutliche Mengen an Silikonöl nachweisen, auch wenn Silikonöl nur dann mit Wasser extrahiert werden konnte, wenn es, zu kleinen Tröpfchen akkumuliert, bereits makroskopisch sichtbar war.

Bei Glasspritzen ließ sich dieser Befund nicht bestätigen. Es kann auch ausgeschlossen werden, daß einbrennsilikonisierte Glaskörper bei richtiger Prozessführung solche Akkumulationen aufweisen.

Die nachfolgend beschriebene Methodenentwicklung und Validierung hatte zum Ziel, ausgedehntere Untersuchungen bei einbrennsilikonisierten Spritzen und Injektionsflaschen durchführen zu können.

Die übrigen verfügbaren Arbeiten befaßten sich mit der Silikonölbestimmung in Getränken [270,271,272,265], in Fetten und Ölen [273,274,275], in Industrieabfällen [276], auf Wollfasern [277] und Haaren [278], sowie bei der Umweltanalytik von Wasserproben [279,280] und zur Prüfung der Selektivität in Gegenwart von Silicaten [281]. In allen Fällen wurde mit Lachgas/Acetylen als Brenngas gearbeitet.

Die Grenzen der in Lösung zu messenden Konzentrationen von Silikonöl liegen bei der Flammen-AAS zwischen 1 und 0.1 ppm. Durch entsprechende Anreicherung läßt sich die Nachweisgrenze möglicherweise noch etwas absenken. Die Empfindlichkeit liegt ca. 1-2 Größenordnungen unter der von üblichen IR-spektrometrischen Bestimmungen.

17.4 ENTWICKLUNG EINER FLAMMEN-AAS-METHODE

17.5 DEFINITIONEN / MATERIALIEN

- RKM = Röntgenkontrastmittel
- Digits = dimensionslose Einheit für die Signalintensität der Atomabsorption
- XRCM-1.1 = Kontrastmittel Typ 1, mittlere Osmolarität
- Silikonöl-2 = Dow Corning 360 medical fluid, 1000 cSt.

17.5.1 Geräteparameter

Zunächst wurde mit einem Standardprogramm zur Siliciumbestimmung gearbeitet. Für die speziellen Erfordernisse der Aufgabenstellung sowie für einen optimalen Einsatz des Gerätes wurden Modifikationen vorgenommen und die Geräteparameter sowie das Lösemittel für die Bestimmung festgelegt.

Folgende Parameter erwiesen sich als geeignet, Silicium mittels AAS zu bestimmen:

- Gerät: SP 9, Firma Unicam
- Gasanschluß: Acetylen (Vordruck 0.75 bar) Lachgas N₂O (Vordruck 4.0 bar)
- Gaseinstellung: Acetylen: 50 Skalenteile; Lachgas: 35 Skalenteile
- Brennerhöhe (up): 8
- Slit: 0.2 nm
- Wellenlänge: 251.9 nm
- Signal Type: absorption
- Signal: Peak area
- Lampenstrom: 10 mA
- Gain: 80%
- Deuterium-Lampe: an

17.5.2 Ermittlung eines geeigneten Lösemittels

Ausgehend von Daten aus der Literatur wurden die Lösemittel Toluol, Benzin, Pentanol, Methylisobutylketon (MIBK) und Xylol hinsichtlich ihres Lösungsverhaltens und ihrer Eignung als Meßlösung geprüft. Dazu wurden definierte Mengen von Silikonöl (s.o.) gelöst, das

Signal-Rausch-Verhältnis mittels Flammen-AAS geprüft und Intensität und Form der Meßlösungs- und Blindwertsignale beurteilt. In allen fünf Lösemitteln war das Siliconöl sehr gut löslich. Toluol zeigte dabei die besten Eigenschaften und wurde daher ausgewählt.

17.5.3 Linearität und Nachweisgrenze

Es wurde eine Kalibriergerade aufgenommen. Dazu wurden 7 Einwaagen von Siliconöl in Xylol im Bereich zwischen 10 und 250 ppm hergestellt und zusammen mit Xylol als Blindwert vermessen. Die lineare Regression der gemessenen Daten zur Prüfung der Linearität im angegebenen Bereich ergab:

	Silikonöl 1	
Achsenabschnitt \pm SD [AU]	b	0.0054 ± 0.00420
Steigung \pm SD [AU/ppm]	m	0.0024 ± 0.00003
RSA der Steigung [%]		1.31
Reststandardabweichung [AU]	s(y)	0.0041
Verfahrensstandardabweichung [ppm]	s(x ₀)	1.71
Korrelationskoeffizient	r	0.9998

Tab. 46 Statistische Auswertung der Kalibrierung (AU = Absorptionseinheiten)

Aus der Kalibrierfunktion wurden eine vorläufige Nachweis- (LOD) und Bestimmungsgrenze (LOQ) für das System berechnet. Angaben in Klammern bei 15 facher Anreicherung

LOQ: 14.1 µg/ml Meßlösung (Xylol) \equiv 5.33 ppm Si (\equiv 0.94 ppm Siliconöl in RKM)

LOD: 9.43 µg/ml Meßlösung (Xylol) \equiv 3.78 ppm Si (\equiv 0.63 ppm Siliconöl in RKM)

Die Berechnung der Nachweis- und Bestimmungsgrenze geht dabei auf ein in der Literatur beschriebenes Verfahren zurück [282] (siehe 17.6.5.2).

17.5.4 Eignung von Extraktionsmitteln und Extraktionsverfahren

Aus den vorabgeschätzten Werten ergab sich, daß eine Anreicherung um den Faktor 10 erforderlich ist, um die gewünschte NWG zu erreichen.

Es wurden die Lösemittel Toluol, Benzin, Pentanol, MIBK und Xylol auf Eignung untersucht: 150 ml Wasser mit dotiertem Siliconöl werden 3 x mit 50 ml Toluol extrahiert und die vereinigten Extrakte zur Trockne einrotiert. Die Rückstände wurden in Xylol aufgenommen und auf 10.0 ml aufgefüllt. Alle vier Lösemittel zeigten Meßsignale vergleichbarer Intensität.

17.5.5 Wiederfindungsrate in Wasser und XRCM

Zur Prüfung des Verfahrens wurde die Wiederfindungsrate bestimmt. Dazu wurden zu je 150 ml Wasser sechsfach ca. 20 mg Siliconöl dotiert und diese Mischungen aufgearbeitet.

Es resultierte eine mittlere Wiederfindungsrate von 97.0% (Spannw.: 93.1-104.6%; VK: 6.11%).

17.5.6 Wiederfindungsrate in Kontrastmittellösung

Zur Überprüfung der Meßergebnisse wurde XRCM-1.1 (siehe 17.6.1.2) dreifach mit Silikonöl wie unter 17.5.5 aufgestockt und aufgearbeitet. Aufgrund von nur langsamer Phasentrennung wurde die Lösung zuvor mit 100 ml Wasser verdünnt.

Die Wiederfindungsrate betrug im Mittel 98.9% (Spannweite: 93.1-104.6%; VK: 8.2%).

17.6 VALIDIERUNG DER FLAMMEN-AAS-METHODE

17.6.1 Geräte, Materialien

17.6.1.1 Spektrometer

Atom-Absorptions-Spektrometer SP9, Firma Unicam

Geräteparameter: siehe 17.5.1

17.6.1.2 Materialien

17.6.1.2.1 Infusionslösungen

- XRCM-1.1 = Röntgenkontrastmittel 1, mittlere Osmolarität
- XRCM-1.2 = Röntgenkontrastmittel 1, hohe Osmolarität
- XRCM-2.1 = Röntgenkontrastmittel 2, mittlere Osmolarität
- XRCM-2.2 = Röntgenkontrastmittel 2, hohe Osmolarität

Die genannten Produkte wurden unter Produktions-identischen Bedingungen hergestellt und in spezielle, vorgereinigte Laborflaschen ohne Gummiverschlüsse abgefüllt, um Kontaminationen durch Silikonöl zu verhindern. Die Sterilisation erfolgte anschließend durch Autoklavieren der gefüllten Flaschen bei 121° C.

17.6.1.2.2 Silikonöle/Standards

- Silikonöl 1 = Dow Corning 360 medical fluid, 350 cSt. # HH067112
- Silikonöl 2 = Dow Corning 360 medical fluid, 1000 cSt. # HH035020
- Silicium Standard = 1000 mg/L Si (Merck, # 500656899)

17.6.1.2.3 Chemikalien/Reagenzien

- Reinstwasser: "milli-Q" - Qualität, (Waters-Anlage)
- Toulol p.A.: Fa. Merck
- Xylol p.A.: Fa. Merck
- Acetylen: Fa. Airproducts
- Lachgas: Fa. Airproducts

Kalibrierlösungen:

- Kalibrierlösungen für die Systemlinearität:
⇒ 2,4,6,8,10,12,14,16,18 ppm Silikonöl 1 oder 2 in Xylol
(Verdünnung aus 20 ppm-Stammlösung)
- Kalibrierlösungen für den Systemeignungstest:
⇒ 0.00, 2.18, 5.42, 10.85 und 16.26 ppm Silikonöl 2 in Xylol
(Verdünnung aus Stammlösung 2; entsprechend: 0.00, 0.14, 0.36, 0.72 und 1.08 ppm
Silikonöl 2 in Kontrastmittel 1.1-2.2)

17.6.2 Probenaufarbeitung

17.6.2.1 Probelösung

150 ml des jeweiligen Kontrastmittels 1.1-2.2 werden in einen Schütteltrichter gegeben und mit 150 ml Reinstwasser verdünnt. Die Probe wird dreimal mit je 50 ml Toluol ausgeschüttelt und die vereinigten organischen Phasen zur Trockne einrotiert. Der Rückstand wird portionsweise mit Xylol aufgenommen und quantitativ in einen 10.0 ml Meßkolben überführt. Die Probelösung wird direkt vermessen.

17.6.2.2 Blindlösung

150 ml silikonölfreie XRCM-Lösung wird in einen Schütteltrichter gegeben und mit 150 ml Reinstwasser verdünnt. Die weitere Probenaufarbeitung erfolgt wie unter 17.6.2.

17.6.3 Vorbereitung und Wartung

Vor jeder Messung wurde eine Flammenoptimierung durchgeführt, indem während der Aspiration einer Silikonöllösung in die Flamme die Acetylenzufuhr geregelt wird, bis der maximale Schreiberausschlag erreicht ist.

Nach ca. 12-15 Messungen wurde der Brenner mittels einer Drahtbürste gereinigt, um Rußablagerungen zu entfernen.

17.6.4 Konzentrationsangaben

Alle Konzentrationsangaben für die **systemspezifischen** Validierungen werden in ppm bezogen auf die Meßlösung dargestellt (Bereich 0-20 ppm).

Alle Konzentrationsangaben für die **produktspezifischen** Validierungen werden in ppm bezogen auf das jeweilige Produkt dargestellt (Bereich 0-1.3 ppm).

Durch die Anreicherung während der Probenaufarbeitung liegen die Werte hier um den Faktor 15 niedriger.

17.6.5 Validierung des Meßsystems

17.6.5.1 Linearität der Kalibrierfunktionen

Zehn Konzentrationen des jeweiligen Silikonöls zwischen 0 und 20 ppm wurden mit der AAS vermessen und eine Kalibrierfunktion durch Regression aus den Daten errechnet.

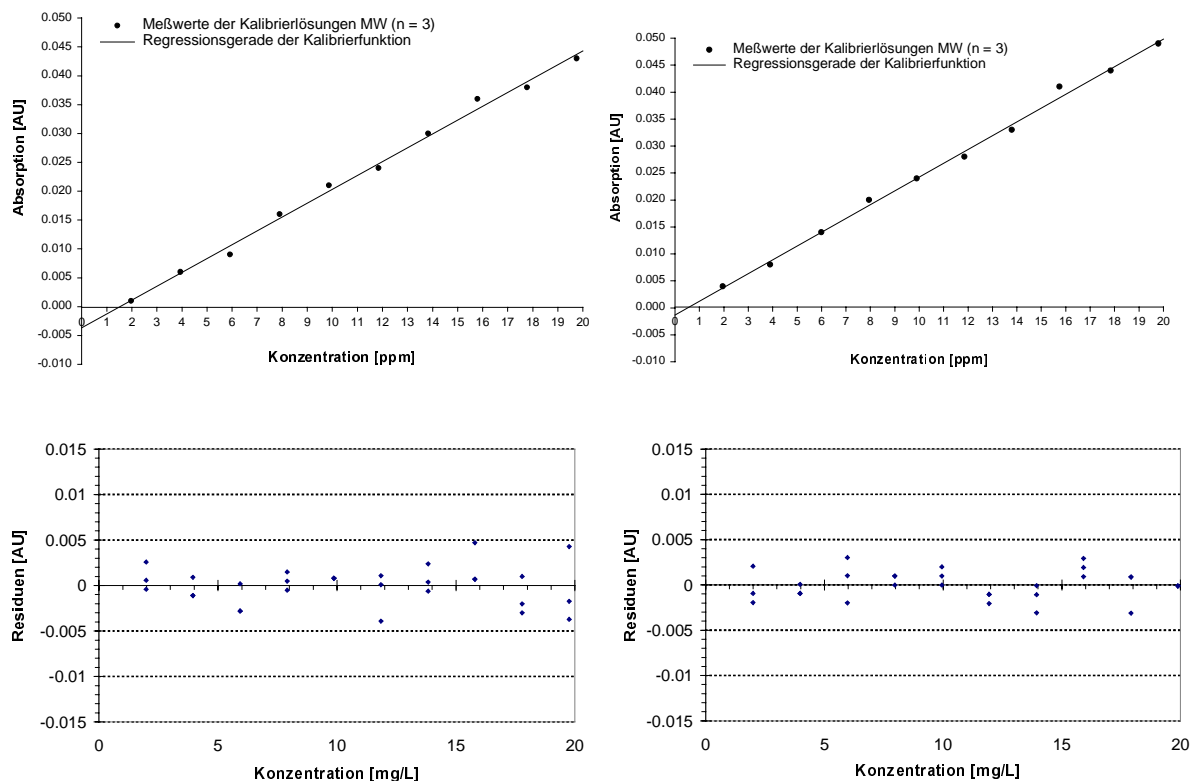


Abb. 125 Kalibriergeraden und Residuenplots für Silikonöl 1+ 2; AU = Absorptionseinheiten [= DC360 MF; 350 (links) und 1000 (rechts) cSt.]

		Silikonöl 1	Silikonöl 2
Anzahl der Meßpunkte	n	10	10
Achsenabschnitt \pm SD [AU]	b	-0.0033 ± 0.0017	-0.0013 ± 0.0013
Steigung \pm SD [AU/ppm]	m	0.036 ± 0.00014	0.038 ± 0.00013
RSA der Steigung [%]		5.88	4.93
Reststandardabweichung [AU]	s(y)	0.0011	0.00098
Verfahrensstandardabweichung [ppm]	s(x ₀)	0.0300	0.0256
Korrelationskoeffizient	r	0.9975	0.9982
Nachweisgrenze [ppm]	X _N	2.4	2.1
Bestimmungsgrenze [ppm]	X _B	3.6	3.1

Tab. 47 Statistische Auswertung der Systemkalibrierung (AU = Absorptionseinheiten)
Angabe der Nachweis- und Bestimmungsgrenzen in Bezug auf die Meßlösung

Die Linearität der Kalibrierfunktion im angegebenen Bereich wird durch die graphische Darstellung und die Residuen belegt. Die aus der Regression berechneten Parameter zur Beschreibung der Kalibrierfunktion finden sich in Tab. 47.

17.6.5.2 Nachweis- und Bestimmungsgrenzen

Die Nachweis- (LOD) und Bestimmungsgrenzen (LOQ) wurden aus den Regressionsdaten graphisch bestimmt [282]. Dabei ergibt sich:

$$(27) \quad LOD = 2 \times VBx(y = y_c)$$

y_c = obere Grenze des Vertrauensbereichs für x an der Stelle $x = 0$

VBx = Vertrauensbereich von x

$$(28) \quad LOQ = VB_{(BW)} + 2 \times VBx(y = y_h)$$

y_h = obere Grenze des Vertrauensbereichs für x wenn $x = VB_{(BW)}$
BW = Blindwert ($x = 0$)

17.6.5.3 Präzision des Systems

Zur Bestimmung der Präzision des Systems wurde eine Silikonöl-Kalibrierlösung (5.93 ppm Silikonöl 1 und 5.97 ppm Silikonöl 2) sechsmal hergestellt und vermessen. Die Auswertung erfolgte gegen eine Kalibriergerade. Silikonöl 2 unterlag bei dieser Prüfung etwas höheren Schwankungen als Silikonöl 1.

	Silikonöl 1	Silikonöl 2
Parameter	Gehalt	Gehalt
Mittelwert [ppm]	5.910	5.940
Standardabweichung [ppm]	± 0.019	± 0.028
Variationskoeffizient [%]	4.760	7.120
95% Vertrauensbereich [ppm]	± 0.020	± 0.030

Tab. 48 Daten zur Systempräzision

17.6.6 Produktspezifische Validierungen

Alle weiteren Validierungsschritte wurden produktspezifisch durchgeführt. Überprüft wurden:

- **Richtigkeit** der Methode (Wiederfindung)
Überprüfung von Nachweis- (LOD) und Bestimmungsgrenze (LOQ)
- **Präzision** der Methode (Wiederholbarkeit)
- **Selektivität** für organisches Silicium (Dotierung von wässriger Si-Lösung)

In zwei Abschnitten für die beiden Silikonöle wurde dazu jeder Validierungsteil einzeln für jedes Kontrastmittel durchgeführt.

17.6.6.1 Allgemeine Vorgaben - Kalibrierung

Vor jeder einzelnen der oben genannten Prüfungen für Silikonöl 1, 350 cSt., wurden verkürzte Kalibriergeraden aus 3-5 Konzentrationen als Systemeignungstest vermessen, um Schwankungen des Meßsystems jederzeit ausgleichen zu können.

17.6.6.2 Richtigkeit der Methode: Überprüfung von LOD und LOQ

Aus den Systemkalibrierungen (17.6.5.2) wurden Nachweis- und Bestimmungsgrenzen rechnerisch ermittelt. Diese Werte wurden für jede der vier XRCM-Lösungen überprüft.

Silikonöl 1:	LOD	=	0.16 ppm
	LOQ (1x,2x,3x)	=	0.24 ppm, 0.48 ppm, 0.72 ppm
Silikonöl 2:	LOD	=	0.14 ppm
	LOQ (1x,2x,3x)	=	0.21 ppm, 0.42 ppm, 0.63 ppm

Dazu wurde die berechnete Konzentration der Nachweis- sowie der einfachen, zweifachen und dreifachen Bestimmungsgrenze in einer Doppelbestimmung zu dem jeweiligen Medium dotiert, die Probe entsprechend 17.6.2.1 aufgearbeitet und gegen eine Kalibriergerade vermessen (Ergebnisse: Tab. 49).

	SILIKONÖL 1 (DC 360 MF; 350 cSt.)							
Matrix	XRCM-1.1		XRCM-1.2		XRCM-2.1		XRCM-2.2	
Daten	WFR [%]	VK [%]	WFR [%]	VK [%]	WFR [%]	VK [%]	WFR [%]	VK [%]
LOD	100.0	0.00	94.0	0.00	96.4	26.07	95.8	26.52
LOQ (1x)	102.6	10.02	98.9	0.00	94.7	8.54	101.2	0.00
LOQ (2x)	104.9	10.16	99.2	6.33	96.0	12.96	97.3	4.42
LOQ (3x)	100.9	16.89	96.3	4.22	98.4	0.00	91.9	0.00
	SILIKONÖL 2 (DC 360 MF; 1000 cSt.)							
Matrix	XRCM-1.1		XRCM-1.2		XRCM-2.1		XRCM-2.2	
Daten	WFR [%]	VK [%]	WFR [%]	VK [%]	WFR [%]	VK [%]	WFR [%]	VK [%]
LOD	104.6	18.69	99.6	10.16	99.2	25.25	104.9	10.10
LOQ (1x)	96.5	12.52	97.9	7.10	102.2	16.92	98.4	6.77
LOQ (2x)	98.6	9.45	98.0	7.26	98.5	8.44	98.2	13.33
LOQ (3x)	105.3	4.17	94.7	7.32	97.5	5.63	99.9	4.39

Tab. 49 Richtigkeit der Methode: Überprüfung von LOD und LOQ am jeweiligen Produkt
(WFR = Wiederfindungsrate n = 2)

Die teilweise hohen Variationskoeffizienten zeigen, daß bedingt durch die Probenaufarbeitung und das Arbeiten im Grenzbereich mit deutlichen Schwankungen zu rechnen ist. Für ein richtiges Ergebnis, wie es durch die mittleren Raten angezeigt wird, ist also möglichst ein Probenumfang von zumindest zwei Proben einzusetzen.

17.6.6.3 Präzision der Methode

SILIKONÖL 1 (DC 360 MF, 350 cSt.) Dotierung: 0.480 µg/ml				
Matrix	XRCM-1.1	XRCM-1.2	XRCM-2.1	XRCM-2.2
Wert	WFR [%]	WFR [%]	WFR [%]	WFR [%]
MW	95.7	101.9	96.8	97.1
SD	11.4	14.5	11.3	12.5
VK	11.9	14.3	11.7	12.9
SILIKONÖL 2 (DC 360 MF, 1000 cSt.) Dotierung: 0.488 µg/ml				
Matrix	XRCM-1.1	XRCM-1.2	XRCM-2.1	XRCM-2.2
Wert	WFR [%]	WFR [%]	WFR [%]	WFR [%]
MW	95.7	96.7	103.3	93.9
SD	10.2	9.5	5.8	4.8
VK	10.6	9.8	5.6	5.2

Tab. 50 Präzision der Methode (Silikonöl 2)

Um die Wiederholbarkeit der Methode zu überprüfen, wurde eine Silikonöllösung in einer Konzentration von 0.480 ppm (350 cSt., Silikonöl 1) und 0.488 ppm (1000 cSt. Silikonöl 2) bezogen auf das Kontrastmittel sechsfach zu einer reinen XRCM-Matrix dotiert.

Die Mischung wurde entsprechend 17.6.2.1 aufgearbeitet, vermessen und gegen eine Kalibriergerade ausgewertet (Tab. 50).

Es zeigt sich hier die gleiche Tendenz wie auch bei der Überprüfung der Wiederfindungsrate zur experimentellen Belegung von LOD und LOQ. Es treten Schwankungen im Bereich eines VK von ca. 9.8-14.3% auf. Die wiedergefundenen Silikonölmengen liegen aber im Mittel nie außerhalb von $100 \pm 10\%$ (Spannweite der Einzelwerte: 79.6-121.5%).

Auffällig niedriger liegen die VKen für XRCM-2.1 und -2.2 beim Silikonöl 2. Die Schwankungsbreite beträgt hier prozentual nur ca. 5-6%. Die Ursache für diese besseren Werte ist nicht bekannt.

17.6.6.4 Selektivität der Methode

Für alle in die Validierung einbezogenen XRCM-Produkte wurde eine Dokumentation der Selektivität des Verfahrens durch Aufstockung einer silikonölfreien XRCM-Probe mit einer wässrigen Silicium-Standardlösung durchgeführt.

Dazu wurden in einer zweifachen Bestimmung 5 ml des Silicium-Standards zu 150 ml des betreffenden Kontrastmediums dotiert. Die daraus resultierende Si-Konzentration betrug 33 mg/L. Die so hergestellten Proben wurden analog 17.6.2.1 aufgearbeitet, vermessen und gegen eine Kalibriergerade ausgewertet.

Es wurden in keinem Fall meßbare Silikonölmengen erhalten, da freies, wasserlösliches Silicium durch die Probenaufarbeitung offensichtlich nicht erfaßt wird.

17.7 DISKUSSION DER FLAMMEN-AAS ERGEBNISSE

Durch die vorstehenden Validierungsdaten wird die Eignung der Flammen-AAS Methode als spurenanalytisches Verfahren zur Bestimmung von organischem Silicium (Silikonöl) in wäßrigen Parenteralia belegt.

Dazu wurden in zwei Teilen sowohl das Meßsystem als auch die Methode inklusive Probenaufarbeitung umfassend auf ihre Anwendbarkeit geprüft.

17.7.1 Systemvalidierung

Die **Linearität** der Methode wird durch Regression der Daten einer Kalibriergerade dokumentiert. Die Funktion ist linear im Bereich zwischen 2 und 20 ppm. Als Parameter der Linearität werden die graphische Darstellung der Regressionsfunktion und der Residuen gewertet. Die ausreichende Präzision der Steigung und des Achsenabschnittes sowie eine Rest- und Verfahrensstandardabweichung von 0.001 respektive 0.03 wurden dokumentiert.

Neben der **Linearität** des Meßsystems wurde mit reinen Silikonöllösungen auch die **Präzision** der Messung analysiert. Die Auswertung der Daten zeigt, daß bei wiederholten Messungen einer Lösung von Silikonöl mit Schwankungen zu rechnen ist, die im Bereich eines VK von 5-7% liegen. Dieser VK kann als ausreichend angesehen werden, da die Prüfung im Grenzbereich des Verfahrens durchgeführt wurde.

17.7.2 Methodenvvalidierung

Um die **Richtigkeit** des Verfahrens zu belegen, wurden die theoretisch bestimmten Nachweis- und Bestimmungsgrenzen experimentell untersucht.

Alle Grenzwerte konnten dadurch für jedes einzelne der eingesetzten Kontrastmittel mit guten Wiederfindungsraten bestätigt werden.

Die Wiederfindungsraten lagen zwischen minimal 91.9% und maximal 105.3%.

Ein Zusammenhang zwischen der Höhe der Dotierung oder ein Einfluß der Zusammensetzung der Matrix konnten hierbei nicht festgestellt werden.

Weiterhin wurde die **Selektivität** des Verfahrens hinsichtlich der korrekten Abtrennung von anorganischen, wasserlöslichen Siliciumverbindungen bei der Probenvorbereitung untersucht.

Dabei konnte dokumentiert werden, daß selbst in Gegenwart größerer Mengen anorganischen Siliciums nicht mit Störungen des Verfahrens zu rechnen ist.

Die Flüssigextraktion mit Toluol erwies sich damit als geeignetes Trennverfahren.

Durch die gegebene **Selektivität** kann ein Störeinfluß durch anorganische Silicium-Verunreinigungen, z.B. aus den verwendeten Glasgefäßen, ausgeschlossen werden.

Die **Präzision** der Methode wurde in einer Wiederholbarkeitsstudie dokumentiert. Durch die Aufarbeitung von mehreren gespickten Proben ($n = 6$) wurden Wiederfindungsraten statistisch belegt. Sie liegen im Mittel zwischen 93.9 und 103.3%.

Die durchweg hohen Variationskoeffizienten einer Meßreihe differieren zwischen 14.3% und 5.2%. Sie können ebenfalls als ausreichend angesehen werden, da nahe des Grenzbereiches (ca. 2-fache Bestimmungsgrenze) des Verfahrens geprüft wurde.

Weiterhin muß durch die Probenvorbereitung in zahlreichen Schritten und durch die Meßtechnik (Flammen-AAS) mit Schwankungen gerechnet werden.

Matrixeffekte, die die **Präzision** beeinflussen, sind auch hier nicht sichtbar. Die mittleren Wiederfindungsraten sind bei allen vier Medien vergleichbar.

Beim Vergleich der Daten aus den Prüfungen der unterschiedlichen Silikonöle fällt eine Tendenz zu geringerer Variation beim höherviskosen Silikonöl, DC 360 MF, 1000 cSt., auf.

Die Variationskoeffizienten liegen hier bei 5-10% gegenüber 11-14% bei DC 360 MF, 350 cSt.

Zusammenfassend betrachtet handelt es sich bei dem hier entwickelten und validierten Verfahren um eine Konventionsmethode. Bestmögliche Ergebnisse können nur unter Einhaltung größter Sorgfalt bei allen Schritten während der gesamten Analyse erzielt werden. Es können keine Einzelmessungen als Prüfergebnis gewertet werden. Das Prüfergebnis muß durch Mitteln von mindestens zwei Einzelwerten errechnet werden.

Dies betrifft nicht nur die Probenvorbereitung, sondern auch die Messung. Eine unmittelbar zuvor aufgenommene Kalibriergerade mit zumindest 3 Meßpunkten und die parallele Aufarbeitung und Messung von Blindwerten sind als begleitender Systemeignungstest (SST = System Suitability Test) für den Erhalt zuverlässiger Ergebnisse unerlässlich.

Ebenso die Flammenoptimierung, die vor jeder Messung erneut erfolgen muß.

Der Umfang eines Probenblockes sollte 4-5 Proben nicht übersteigen.

17.7.3 Anwendung

Zwei authentische Proben von XRCM-1-1 aus einer Produktionscharge wurden während der Entwicklung auf ihren Gehalt an Silikonöl untersucht. Eine Silikonölverunreinigung der Proben konnte bei diesen Messungen nicht festgestellt werden.

Während der Methodvalidierung wurden parallel drei weitere authentische Proben des Inhaltes von Glaskartuschen (XRCM-2.1) auf ihren Silikonölgehalt hin untersucht.

Hierbei konnte eine Silikonölverunreinigung der Proben im Meßbereich des Verfahrens nicht festgestellt werden.

Offensichtlich geht kein nach der Einbrennsilikonisierung auf den Innenflächen verbleibendes Silikonöl in den hier erfaßbaren Mengen in das Arzneimittel über.

Nützlich könnte das Verfahren zur Prüfung auf Silikonöl in Parenteralia sein, wenn diese nicht in Glas-, sondern in Kunststoffspritzen bzw. -kartuschen abgefüllt werden. Bei solchen Produkten ist keine Einbrennsilikonisierung möglich. Es kann deshalb auch nicht mit verdünnten Silikonölemulsionen gearbeitet werden, und Silikonöl muß bei diesen Spritzen direkt auf die Oberfläche versprüht werden. Allein aus verfahrenstechnischen Gründen muß hierbei mit größeren Mengen gearbeitet werden. Zudem findet keine Veränderung des Silikonöls durch Erhitzen statt. Es ist also prinzipiell möglich, daß hier, wie z.B. auch bei

Einwegspritzen, Silikonölmengen in das enthaltene Produkt gelangen können, die dem entsprechend validierten Meßbereich zugänglich sind.

Geeignete Prüfmuster standen jedoch nicht zur Verfügung, so daß auf die Erprobung des Verfahrens an den beschriebenen Produkten verzichtet werden mußte.

Bei der Einbrennsilikonisierung von Vials für feste parenterale Produkte wird Silikonöl üblicherweise in sehr geringen Konzentrationsbereichen eingesetzt. Das Ziel ist hierbei nur die Hydrophobisierung der Behältnisinnenfläche. Der Verbleib einer gleitfähigen Schicht ist bei diesen Produkten nicht erforderlich, da der Inhalt durch Spritzen entnommen wird.

Die in solchen Vials enthaltenen Mengen an Silikonöl pro Einzelbehältnis können durch übliche IR-Verfahren nicht bestimmt werden. Nur eine Aufkonzentrierung durch Poolen zahlreicher Behältnisse kann dort die Konzentration in den Meßbereich anheben, erlaubt damit aber keine Aussage über das einzelne Objekt.

Eine Überprüfung ergab, daß die Flammen-AAS-Methode auch für diese Packmittel nicht leistungsfähig genug ist.

Die weiteren Bemühungen wurden auf die Entwicklung einer empfindlicheren AAS-Methode unter Einsatz der elektrothermalen Atomisierung (ETA) im Graphitrohr fokussiert, um Spurenanalyse in Kontrastmitteln oder aber in schwach silikonisierten Injektionsflaschen durchführen zu können.

17.8 ENTWICKLUNG EINER GRAPHITROHR-AAS-METHODE

17.8.1 Allgemeine Ziele, Methodische Vorgaben

Die in 17.4 beschriebene Flammen-AAS Methodik war nicht in der Lage, Silikonöl bei der Prüfung des Inhaltes von Spritzen oder in schwach silikonisierten Injektionsflaschen 17.7.3. nachzuweisen (LOD und LOQ: 0.25 ppm respektive 0.5 ppm). Durch den Einsatz der Graphitrohr-Atomisierung wurde die Empfindlichkeit der AAS-Bestimmung weiter erhöht, um mögliche Spuren von Silikonölen unterhalb der oben genannten Nachweisgrenzen erfassen zu können.

Wegen der geringen Löslichkeit von Silikonöl in wäßrigen Medien ist nur mit sehr geringen Mengen an im Produkt gelösten Silikonöl zu rechnen. Möglich ist aber auch eine mechanische Abtragung eines Teils des Silikonfilmes durch den Vorschub des Stopfens auf der Oberfläche während der Injektion.

Zielvorstellung bei der Nachweisgrenze war, in den einstelligen ppb-Bereich bezogen auf das Kontrastmittel vorzudringen, um, falls vorhanden, Silikonöl in diesem Konzentrationsbereich und im Inhalt von einzelnen Spritzensystemen nachweisen zu können.

17.8.1.1 Probleme der Si-Bestimmung im Graphitrohr

Bei hohen Temperaturen kommt es an der Graphitoberfläche leicht zur Bildung flüchtiger Silicium-Carbide, wenn nicht ein entsprechender Matrix-Modifizier zur Stabilisierung eingesetzt

wird. Die komplizierten Reaktionen in der Graphitrohrküvette wurden von verschiedenen Autoren untersucht, z.B. Frech und Cedergren [283] und Müller-Vogt und Wendl [284].

Problematisch ist auch die Flüchtigkeit von Siloxanverbindungen, die zu Verlusten während der Vorbehandlung im Graphitrohr führen kann.

Bei der Entwicklung eines Temperaturprogrammes muß dies gegenüber der Bestimmung von anorganischem Si beachtet werden.

17.8.2 Literaturübersicht und -diskussion

Referenz	Analyt	Gerät	Probenvorbereitung	Matrix-Modifizier	Kalibrierung	LOD	WFR [%]
					Standard		RSD [%]
Spanjers L.G. Klein J.P. [267]	Silikonöl in gefriergetrockneten pharmazeutischen Präparaten		Extraktion des Produktes mit MIBK	Standard-Addition		2 ug PDMS/Ampulle	
Capes D.F. Herring D. Sunderland et al. [285]	Silikonöle (PDMS) in Einwegspritzen, Wasser und Sojaölemulsionen	Varian Zeeman SpectrAA-40	Spülen, Waschen oder simulierte Lagerung von Wasser in Einwegspritzen	Pd- 1% in HCl	Kalibriergerade		
					Si- Standard Lsg. (c=1mg/L)		
Wichems D.N. Calloway C.P. Fernando R. [286]	Silikone in Brustgewebe	Eigenbau-AAS mit Perkin-Elmer HGA 2200 Atomizer	Trocknen des Gewebes, Zugabe von Heptan, auf 5.0 ml		Kalibriergerade	6 ppb in Hept.	
					PDMS in Heptan	3 ppm in Gew. (n.IUPAC)	
McCaimey D.A. lanelli D.P. et al. [287]	Silikonöle (PDMS) in Fetten und Ölen	Perkin-Elmer Modell 4000	5.0 g Probe in 100.0 ml Isooktan		Kalibriergerade	0.3 ppm in Fett	95.2
					DC-200 Silikonöl		6.1
Kundu M.K. [288]	Silikonöle in Pflanzenölen	Perkin-Elmer 303 + HGA 70	Hydrolyse der Öle mit NaOH und Flüssigextraktion mit Petrolether		Kalibriergerade	1.6 ppm in Öl 0.48 in MIBK	

Tab. 51 Bestimmung von Silikonölen (PDMS) mit HGA-AAS

Auf Grund der beschriebenen Schwierigkeiten wird die AAS nicht sehr häufig für die Spurenanalyse von organischen Si-Verbindungen eingesetzt. In Tab. 51 wird ein Überblick über die vorhandene Literatur gegeben.

Aus pharmazeutischer Sicht ist v.a. die Studie von Capes et al. [285] sowie von Spanjers und Klein [267] von Bedeutung, die neben der Flammen-AAS zur Spurenanalyse von Silikonen in gefriergetrockneten Präparaten auch die ETA-Technik auswählten. Dabei wurde die Kontamination von parenteralen Arzneimitteln durch technische Silikone eines Gefrier-trockners betrachtet. Neben wenigen methodischen Daten wurden jedoch keine weiteren Ergebnisse veröffentlicht.

Bei Capes [285] wurde die Extraktion von Silikonöl aus einigen kommerziellen Einwegspritzen betrachtet. Verschiedene Medien (Wasser und Sojaölemulsionen verschiedener Arzneistoffe, z.B. Diazepam und Propofol) entfernten je nach Lagerungsbedingungen

Silikonöle von den Behälterwänden. Dadurch wurde das Gleit- und Haftreibungsverhalten verändert. Vor allem durch die Sojaölemulsionen wurde das Gleitverhalten negativ beeinflusst. Als Ursache dafür kommt das Lösen oder Emulgieren von Silikonöl durch die lipophilen oder grenzflächenaktiven Bestandteile der Emulsionen in Betracht. Die wiederholte Injektion mit den beschriebenen Spritzen ist nicht ratsam, da diese die einwandfreie Funktion durch vermehrte Abreicherung des Silikonfilmes beeinträchtigt. So kann es zu gefährlichen Störungen der Flußraten hochwirksamer Arzneimittel bzw. teilweisen Bolusinjektionen kommen. Die akute Gefährdung durch injiziertes Silikonöl ist selbst bei sehr häufiger Injektion als gering anzunehmen. Welchen Langzeiteffekt dies möglicherweise haben könnte, wurde nicht untersucht.

Ein Gesundheitsaspekt stand auch bei einer Studie von Wichems et al. [286] im Vordergrund. Die vorgestellte Methode diente zur Quantifizierung von Silikonverbindungen, welche aus Brustimplantaten freigesetzt werden.

Aus methodischen Gesichtspunkten nennenswert sind weiterhin die Arbeiten von McCamey et al. [287] sowie von Kundu [288], die Polydimethylsiloxane in Fetten und Ölen quantifizierten.

Die Si-Quantifizierung sehr geringer Gehalte mit HGA-AAS in Proben biologischer Materialien ist durch zahlreiche Studien [266,289,290,291] etabliert worden. Auf Grund des großen Einflusses der jeweiligen Matrix können die Methoden nicht ohne Probleme übertragen werden. Die Entwicklung der Probenvorbereitung, das Design des jeweiligen Temperaturprogrammes und der zur Stabilisierung verwendete Modifier waren je nach Art der Probe sehr unterschiedlich. Die Optimierung der einzelnen Methoden erfolgte in bezug auf die jeweilige Matrix.

Von methodischem Interesse sind die Studien von Zhuang et al. [292], Welz et al. [293], die eine Optimierung der Silicium-Bestimmung durch verschiedene Matrix-Modifier beschrieben. Fukushima et al. [294] analysierten Silicium in Elektrolytlösungen.

17.8.3 Entwicklung

17.8.3.1 Material und Methoden

17.8.3.1.1 Geräte und -parameter

- AA-Spektrometer: Perkin Elmer AAS-4100
- Autosampler: Perkin-Elmer AS-70
- Graphitrohr: Perkin-Elmer B300-1262
(Pyrolyse-Kohlenstoff-beschichtet, eingebaute L'vov-Plattform)
- Software: Atomic Absorption laboratory benchtop, Version 6.20

Die unter 17.8.4 entwickelten Temperatur- und Geräteparameter wurden wie folgt für die anschließende Validierung eingesetzt.

- Spaltbreite: 0.2 nm
- Spülgas: Argon
- Wellenlänge: 251.6 nm
- Signal-Typ: Absorption (AA-BG)
- Aufnahmezeit: 5.0 Sekunden
- Modifier: 25.4 mg Magnesium und 332 mg Palladium
- Signalauswertung: Peak-Fläche
- Lampenstrom: 10 mA
- Injektionsschema:

- | | |
|-------------------------------------------|-------------------|
| 1. Injektion 10 µl Toluol und 25 µl Probe | 5. Spülschritt |
| 2. Spülschritt | 6. Modifier 10 µl |
| 3. Temperaturschritt 1-3 | 7. Spülschritt |
| 4. Injektion 10 µl Toluol und 25 µl Probe | |

17.8.3.2 Chemikalien

- | | |
|-----------------------------------------------------------|---------------------------|
| • Reinstwasser: | Qualität: Waters milli-Q® |
| • Toluol: | Fa. Merck |
| • Magnesiumnitrat Modifier (in 17% HNO ₃): | Fa. Merck, Nr. 1.05813 |
| • Palladiumnitrat Modifier 1; (in 15% HNO ₃): | Fa. Merck, Nr. 1.0789 |
| • Palladiumnitrat Modifier 2; (in 10% HNO ₃): | Fa. Fluka, Nr. 76070 |
-
- | | |
|------------------------|--------------------------------------|
| • Silicium Standard: | 1000 mg/L Si (Merck) |
| • Kalibrierstandard 1: | Siliconöl Dow Corning 360, 350 cSt. |
| • Kalibrierstandard 2: | Siliconöl Dow Corning 360, 1000 cSt. |

17.8.3.3 Methodik und Nachweisgrenze

Für die Analyse von Silikonöl im Graphitrohr ergeben sich zwei grundsätzliche Möglichkeiten:

1. Abtrennung des Analyten aus der Matrix und Untersuchung in Lösung
2. Analyse der gesamten Probe; Abtrennung der Matrix durch Veraschung

Zur Ermittlung einer Nachweis- und Bestimmungsgrenze im niederen ppb-Bereich wurde eine Kalibriergerade durch Vermessen von 10 Standardverdünnungen einer Konzentration zwischen 10 und 80 µg/L erstellt. Die Konzentrationsangabe bezieht sich auf das Kontrastmittel bei angenommener Anreicherung um den Faktor 10. Die Meßpunkte wurden dreimal vermessen.

Die Auswertung dieser Kalibrierfunktion ergibt eine Nachweisgrenze von 17 µg/L und eine Bestimmungsgrenze von 26 µg/L (Berechnungsgrundlagen: siehe 17.5.3).

Die charakteristische Masse m_0 ist ein elementspezifischer Wert, der als Indikator für die Richtigkeit einer Atom-Absorptions-Messung gewertet werden kann. Sie ist definiert als die

Masse eines Analyten in Picogramm, welche eine Absorption von 0.0044 hervorruft oder, anders ausgedrückt, die Masse, die 1% Absorption bewirkt.

$$(29) \quad A_{(1\%)} = \log \frac{I_0}{I} = \log \frac{100}{99} = 0.0044$$

Sie wurde mit 116 pg für Silikonöl bestimmt, m_0 beträgt daher unter der Vorgabe, daß Polydimethylsiloxan 37,8% Silicium enthält, für Si 43 pg. Die Werte können je nach eingesetztem Matrix-Modifizier und verwendeter Methode schwanken. Zhuang et al. [292] stellten z.B. Literaturwerte zwischen 120 und 17 pg (für Si) zusammen (weitere Werte für m_0 auch bei den anderen genannten Autoren).

17.8.3.4 Probenaufarbeitung

Der grundsätzliche Vorteil der Atomisierung im Graphitrohr liegt darin, den Analyten ohne vorherige Abtrennung von der jeweiligen Probensubstanz bestimmen zu können. Die unerwünschte organische Matrix wird während dieses Prozesses durch Veraschung entfernt. Störungen bzw. Kontaminationen durch die Probenvorbereitung sind daher nicht zu erwarten. Problematisch sind aber anorganische Bestandteile der jeweiligen Matrix, die an der Graphitoberfläche ebenfalls reduziert werden und möglicherweise flüchtige Verbindungen mit dem eigentlichen Analyten eingehen können. Eine Anreicherung ist auf diesem Weg ebenfalls nicht möglich.

Die AAS kann auf diesem Weg auch nicht zwischen organischen und anorganischen Metallverbindungen trennen.

Es wurde daher entschieden, die Probe in Lösung nach vorangehender Abtrennung zu untersuchen, denn durch Wahl eines geeigneten Lösemittels kann das organische Silicium im Silikonöl von eventuell vorhandenem anorganischem Si abgetrennt werden (**Selektivität**).

Die vorliegenden Kontrastmittel, in denen die Untersuchung erfolgt, bilden eine komplexe und hoch konzentrierte organische Matrix, bei deren direkter Untersuchung mit begrenzten Volumina klare Limitierungen bezüglich der Nachweisgrenze existieren. Durch eine vorherige Extraktion größerer Kontrastmittelmengen (z.B. des Inhaltes einer 100 ml-Kartusche) und Reduktion des Volumens der Probelösung können sehr niedrige Nachweisgrenzen bequemer erreicht werden (**Anreicherung**).

Ein weiterer Grund ist die Anwesenheit von deutlichen Mengen NaCl bzw. CaCl_2 als Hilfsstoff in den RKM-Lösungen. Welz et al. [293] untersuchten den Einfluß von NaCl und K_2SO_4 auf die Absorption von Silicium. Ohne Einsatz eines Modifiers kam es zu erheblicher Reduktion der integrierten Absorption durch anwesendes NaCl. Durch Einsatz eines Mg/Pd-Modifiers konnte Silicium jedoch bei höheren Temperaturen stabilisiert und NaCl bereits in der Veraschungsphase volatilisiert werden.

Fukushima et al. [294] bestimmten Silicium neben anderen Elektrolyten und untersuchten den Einfluß z.B. von Alkalimetallen. Sie konnten die Störung durch diese Bestandteile durch Anwendung der Zeeman-Untergrundkorrektur bewältigen. Das in der vorliegenden Arbeit eingesetzte Gerät hatte jedoch keine Möglichkeit der Anwendung der Zeeman-Korrektur.

Als Vorteil zeigt sich daher, daß bei Abtrennung des Silikonöls von den übrigen Bestandteilen der Einfluß von NaCl und CaCl₂ vernachlässigt werden kann (**Robustheit**).

Weiterhin kann der äußerst hohe Jod-Anteil in den Kontrastmitteln während der Zersetzung im Graphitrohr die Bildung flüchtiger Halogenide fördern. Durch die Abtrennung dieser hydrophilen Stoffe wird dieses Problem gelöst.

Den genannten Vorteilen steht der Nachteil erhöhter Kontaminationsgefahr durch eingeschlepptes Silicium während der Probenvorbereitung gegenüber.

Daher muß darauf geachtet werden, typische Quellen von Silikon- und Silicium-Kontaminationen auszuschalten.

Es wurden alle verwendeten Geräte entsprechend mit Lösemitteln (Hexan:Isopropanol 1:1) vor der Analyse behandelt, um Kontaminationen zu vermeiden. Die eingesetzten Schütteltrichter und Rotationsverdampfer wurden vollständig ohne Silikonfette betrieben, d.h. nur Dichtmaterial aus PTFE verwendet.

Viele Autoren verwenden Laborgeräte aus Kunststoff, um Siliciumkontaminationen durch Freisetzung aus dem Glas zu vermeiden. Dies ist beim Arbeiten in wäßrigen Systemen, z.B. bei der Analyse biologischer Proben, und bei der Umweltanalytik von Bedeutung. Bei einer Probenaufarbeitung mit ausschließlich lipophilen Lösemitteln ist eine solche Kontamination jedoch auszuschließen und wurde durch eine entsprechende Untersuchung zusätzlich belegt.

17.8.4 Temperaturprogramm

In der oben vorgestellten Literatur sind zahlreiche Temperaturprogramme auf die Analyse der jeweiligen Probensubstanz hin optimiert worden. Es existieren weiterhin allgemeine Empfehlungen z.B. von AA-Spektrometer-Herstellern für die Analyse verschiedener Metalle. Ausgehend von solchen Beispielen und mit Rücksicht auf die organische Natur der Probensubstanz wurde an Hand einer PDMS-Kalibrierlösung in Toluol und einem Standardtemperaturprogramm die Qualität des Absorptionssignals bewertet und unter Einbezug weiterer Literaturdaten verbessert.

17.8.4.1 Trocknung

Unter der Vorgabe, daß die Probe auf Grund der möglichen Flüchtigkeit vorhandener Siloxane bei Temperaturen von 300-400° C nur bei niedrigen Temperaturen getrocknet wird, wurden drei Trocknungsschritte bei Temperaturen von 90° C bis 150° C eingeführt.

17.8.4.2 Veraschung

Dieser Programmschritt ist sehr wichtig, da alle Reste organischer Begleitstoffe und flüchtige Metalle während dieser Phase abgetrennt werden sollten, während das Silicium an der Oberfläche reduziert wird. Die Bildung flüchtiger Verbindungen wie Carbiden oder Halogeniden muß durch Einsatz von Matrix-Modifiern zur Stabilisierung des Siliciums verhindert werden.

Aus der Literatur (17.8.2) sind zahlreiche verschiedene Modifier bekannt. Für die Versuche wurden zunächst der von Welz et al. [293] vorgeschlagene Palladium/Magnesium-Modifier (2 g/L Pd und 3 g/L Mg) und der Platinmodifier von Fukushima et al. [294] (1 g/L) eingesetzt.

Ein grundsätzlicher Vergleich des Absorptionssignals der gleichen Lösung nach Veraschung bei 1250° C und Atomisierung bei 2600° C zeigte eine deutlich höhere Absorption der Probe mit Pd/Mg-Modifier gegenüber dem Platin-Zusatz.

Temperatur-schritt	Temperatur [°C]	Rampe [°C/sec]	Hold [sec]	Gasfluß [ml/min]	Gas-Typ
1	90	10	5	300	Ar
2	120	20	10	300	Ar
3	150	10	10	300	Ar
4	1050 (700-1500)	15	10	300	Ar
5	2650	0	5	0	Ar
6	2650 (2300-2700)	1	5	300	Ar

Tab. 52 Temperaturprogramm zur Entwicklung
Werte in Zeile 4 und 6: optimale Temperatur und geprüfter Bereich in Klammern

Beim Pd/Mg-Modifier waren auch relativ hohe Untergrundabsorptionen zu registrieren. Durch starke Verringerung der jeweiligen Mengen an Mg und Pd konnte das Untergrundsignal zugunsten des Meßsignals erheblich verringert werden.

Weiterhin wurde mit einem kombinierten Modifier gearbeitet, der 25 mg/L Magnesium und 332 mg/L Palladium enthielt.

Im folgenden wurde eine Standardlösung der Konzentration 50 µg/L mit beiden zugesetzten Modifiern unter ansteigenden Veraschungstemperaturen bei ansonsten gleichem Temperaturprogramm (Tab. 52) analysiert (Abb. 126).

Bei der Verwendung des Pd/Mg-Modifiers wurde festgestellt, daß im Temperaturbereich das Siliciumsignal zwischen 700° C und 1500° C bis ca. 1100° C unverändert bleibt. Oberhalb von 1000° C verschwindet die starke Untergrundabsorption (erkennbar als Peak nach ca. 1 s Atomisierungszeit). Dieses entstammt aus nicht abgetrennten Matrixbestandteilen und von Alkalimetall-Spuren (siehe dazu [294]).

Nach weiterer Erhöhung der Veraschungs-Temperatur von 1100° C auf 1400° C verringert sich die integrierte Absorption des Siliciumsignals von 0.58 auf 0.51 Absorptionseinheiten.

Dies bedeutet, daß das Si nicht mehr ausreichend stabilisiert wurde und Verluste des Analyten eingetreten sind.

In einer zweiten Sequenz wurde die Veraschungstemperatur in 50° C-Schritten von 950° C auf 1200° C erhöht. Es stellte sich heraus, daß bei diesem Meßsystem eine Temperatur von 1050° C die günstigsten Eigenschaften bezüglich Untergrund, Stabilisierung und Höhe der Absorption besaßen.

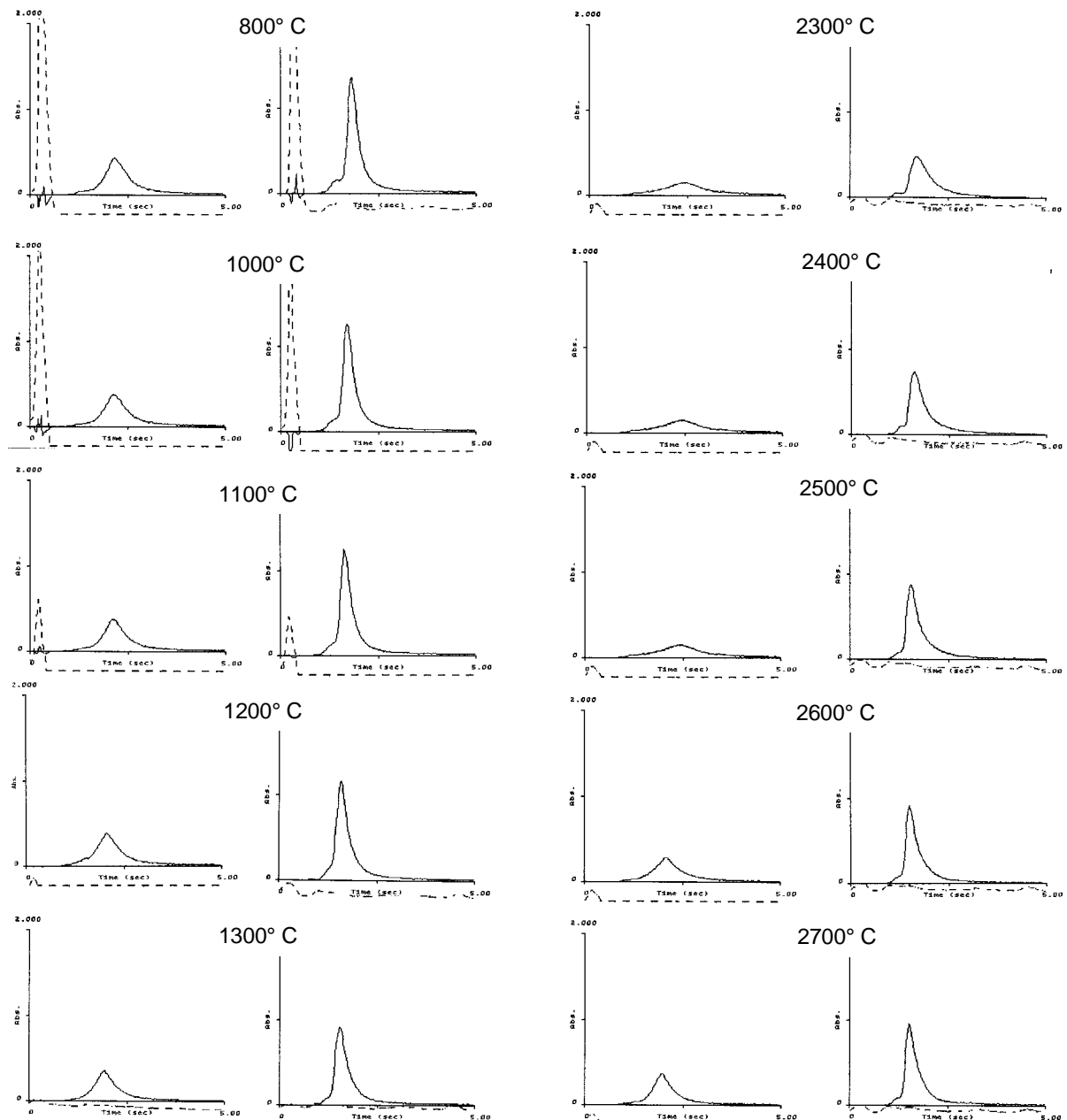


Abb. 126 Einfluß der Vorbereitungstemperaturen auf das Absorptionssignal von Silicium
 linke Spalten: Veraschung; rechte Spalten: Atomisierung
 jeweils links: mit Pt-Modifier; jeweils rechts: mit Pd/Mg-Modifier

Während dieser Temperaturoptimierung zeigte sich wieder, daß der Pt-Modifier der Mischung aus Palladium und Magnesium bei der Stabilisierung des Siliciums hier unterlegen ist. In jedem Fall resultieren breite, abgeflachte Absorptionssignale, deren Auswertung grundsätzlich schwieriger ist. Der Effekt der Stabilisierung war dabei von der jeweiligen Haltezeit unabhängig. Durch den Vergleich des Signals nach unterschiedlichen Haltezeiten bei 1050° C konnte gezeigt werden, daß eine Zeitdauer von 10 s ausreichend ist, jedoch auch bei längeren Zeiten keine Verluste eintreten. Die Signale waren alle vergleichbar.

17.8.4.3 Atomisierung

Nach Festlegung der Veraschungs-Temperatur auf 1050° C wurde die beste Atomisierungstemperatur ermittelt. Eine Gegenüberstellung für Temperaturen zwischen 2300- und 2700° C zeigt Abb. 126 in den beiden rechten Spalten.

Bei niedrigen Atomisierungstemperaturen wird unter Einsatz eines Pt-Modifiers kein verwertbares Absorptionssignal gefunden. Es zeigt sich nur ein sehr breiter, flacher Peak. Bei Pd/Mg ist schon bei 2300° C ein deutliches Signal zu erkennen. Mit steigenden Temperaturen wird dieses Signal immer schärfer und verliert zuletzt bei 2700° C etwas an Gesamtintensität. In einer zweiten Versuchsreihe mit 50° C Schritten wurde eine Atomisierungstemperatur von 2650° C für optimal befunden.

Ab 2500° C wird auch beim Einsatz von Platin das Absorptionssignal schärfer. Bei der am besten erscheinenden Temperatur von 2700° C bleibt jedoch die Gesamtintensität weit hinter der mit Pd/Mg stabilisierten Lösung zurück.

Aus diesen Versuchsreihen konnten die Temperaturen für die Veraschung und die Atomisierung bei 1050° C respektive 2650° C festgelegt werden. Weiterhin zeigte der Palladium/Magnesium-Modifier die besten Eigenschaften bezüglich der Stabilisierung des Silicums in diesen Phasen.

17.8.5 Adsorptionseffekte

Während der Entwicklung wurde weiterhin mehrfach beobachtet, daß die Absorption von Silikonöl-Standard-Lösungen sich zeitabhängig veränderte. Während längerer Standzeit von 45 min vor der Analyse wurde bei einer Lösung die Abnahme der Absorption von 0.321 auf 0.180 festgestellt. Als Ursache für dieses Phänomen wurden die Proben-Cups aus Polypropylen identifiziert, in denen sich die Lösungen auf dem Autosampler befanden. Während der Standzeit kam es hierin zur Adsorption von Silikonöl an der Probengefäßwand. Um dieses Problem zu beseitigen und um größere Probenserien bearbeiten zu können, wurden eigene Probengefäße aus Duran®-Glas gefertigt. Während entsprechenden Standzeiten wurde in diesen Gefäßen keine Abnahme der Absorption beobachtet und diese im weiteren Verlauf und für die anschließende Validierung eingesetzt.

17.9 VALIDIERUNG DER GRAPHITROHR-AAS-METHODE

17.9.1 Definitionen / Materialien

Kontrastmittel, Silikonöle, Standards: Herkunft und Herstellung siehe 17.6.1 und 17.8.3.1

Konzentrationsangaben: Alle folgenden Angaben von Konzentrationen (auch Eichreihen) beziehen sich auf die Probenvorbereitung, d.h. auf eine Anreicherung des Analyten um den Faktor 20 durch Extraktion von 100 ml Kontrastmittel und Reduktion des Endvolumens der Meßlösung auf 5.0 ml. Geräte und Materialien siehe unter 17.8.3.1.1

17.9.2 Validierung des Meßsystems

17.9.2.1 Linearität der Kalibrierfunktionen

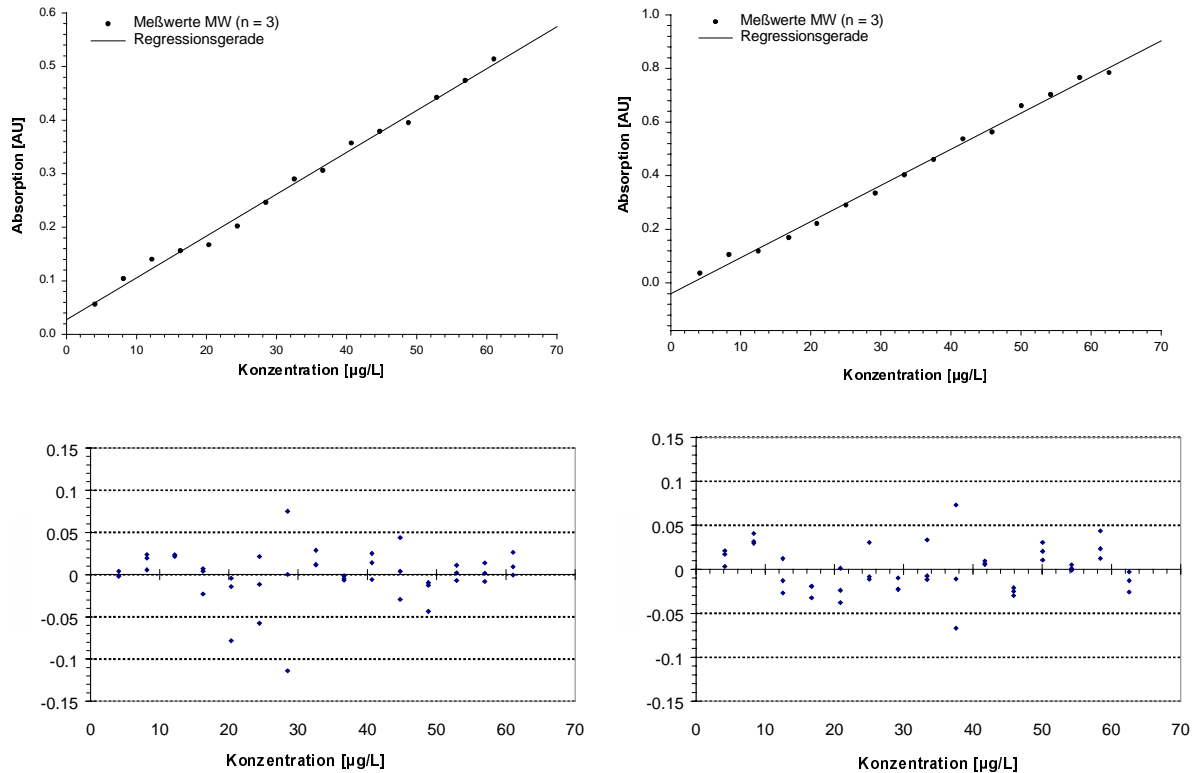


Abb. 127 Kalibriergeraden und Residuenplots für Systemlinearität
links: Silikonöl 1 (DC 360 MF, 350 cSt.); rechts: Silikonöl 2 (DC 360 MF, 1000 cSt.)

Die Prüfung der Linearität des Verfahrens wurde im Bereich von der Nachweisgrenze (4 µg/l) bis 60 µg/l durchgeführt. Der Konzentrationsbereich wurde durch 15 Standardlösungen abgedeckt.

		Silikonöl 1	Silikonöl 2
Anzahl der Meßpunkte	n	15	15
Achsenabschnitt \pm SD [AU]	b	0.028 ± 0.022	-0.039 ± 0.027
Steigung \pm SD [AU/ppb]	m	0.008 ± 0.0006	0.013 ± 0.0007
RSA der Steigung [%]		7.59	5.18
Reststandardabweichung [AU]	s(y)	0.011	0.019
Verfahrensstandardabweichung [ppb]	s(x ₀)	1.459	1.410
Korrelationskoeffizient	r	0.9970	0.9974
Nachweisgrenze [ppb].	X _N	7.0	6.8
Bestimmungsgrenze [ppb]	X _B	10.5	10.2

Tab. 53 Statistische Auswertung der Systemkalibrierung (AU = Absorptionseinheiten)
Angabe der Nachweis- und Bestimmungsgrenze in Bezug auf das Kontrastmittel

Die graphische Darstellung der Regressionsgeraden und die Residuenplots beider Silikonöle zeigen den linearen Zusammenhang im angegebenen Bereich. Das Verfahren wird weiterhin

durch die relative Standardabweichung der Steigung von 5-7.5% und eine Reststreuung von 0.011-0.019 beschrieben.

17.9.2.2 Nachweis- und Bestimmungsgrenzen

Aus den Regressionsdaten der Kalibrierfunktion wurden eine Nachweis- (LOD) und Bestimmungsgrenze (LOQ) für das Meßsystem berechnet.

Zur Berechnung der Nachweis- und Bestimmungsgrenze siehe 17.6.5.2 und [282].

17.9.2.2.1 Präzision des Systems (Wiederholbarkeit)

Zur Bestimmung der Präzision des Systems wurden Silikonöl-Kalibrierlösungen hoher und niedriger Konzentration sechsfach vermessen und die Absorption ausgewertet (Tab. 54).

	Silikonöl 1 (350 cSt.)	Silikonöl 2 (1000 cSt.)
Konzentration [$\mu\text{g/L}$]	8.3	8.1
Mittelwert [Absorption]	0.137	0.136
Standardabweichung [Abs.]	0.0066	0.0065
Variationskoeffizient [%]	4.82	4.79
95% -Vertrauensbereich [Abs.]	0.0069	0.0068
	Silikonöl 1 (350 cSt.)	Silikonöl 2 (1000 cSt.)
Konzentration [$\mu\text{g/L}$]	48.8	58.4
Mittelwert [Absorption]	0.395	0.820
Standardabweichung [Abs.]	0.014	0.034
Variationskoeffizient [%]	3.52	4.14
95% -Vertrauensbereich [Abs.]	0.015	0.036

Tab. 54 Systempräzision bei zwei verschiedenen Konzentrationen (8 bzw 50 ppb)

Die Präzision des Systems weist bei einer Konzentration von 8 ppb Variationskoeffizienten von 4.8% für beide Silikonöle auf. Beim 50 ppb-Level werden Variationskoeffizienten von 3.5% bzw. 4.1% für das 350 cSt.- bzw. 1000 cSt.-Öl festgestellt. Diese Variationskoeffizienten werden als ausreichend für das Meßsystem angesehen.

17.9.3 Produktspezifische Validierungen

Validierungsumfang siehe 17.6.6

17.9.3.1 Probenaufarbeitung

17.9.3.1.1 Probelösung

100 ml des jeweiligen Kontrastmediums 1.1-2.2 werden in einen Schütteltrichter gegeben und mit 100 ml Reinstwasser verdünnt. Die Probe wurde dreimal mit je 50 ml Toluol ausgeschüttelt und die vereinigten organischen Phasen zur Trockne einrotiert. Der Rückstand wird portionsweise mit Toluol aufgenommen und quantitativ in einen 5.0 ml Meßkolben überführt. Die Probelösung wird direkt vermessen.

17.9.3.1.2 Blindlösung

100 ml Reinstwasser werden statt des Kontrastmittels in einen Schütteltrichter gegeben und analog extrahiert und nachfolgend eingengt.

17.9.3.2 Allgemeine Vorgaben - Kalibrierung

Für eine verkürzte (4-Punkt) Kalibrierung des Meßsystems unmittelbar vor der jeweiligen Prüfung (Systemeignungstest) wurden das reine Lösemittel und Standardverdünnungen aus einer Stammlösung der Konzentration 0.1 mg/ml vermessen.

(0.0 µg/L, 8.0 µg/L, 12.0 µg/L 24.0 µg/L , bezogen auf die Probenvorbereitung)

17.9.3.3 Richtigkeit der Methode**17.9.3.3.1 Überprüfung von LOD und LOQ**

Die aus der Systemkalibrierung erhaltenen Nachweis- und Bestimmungsgrenzen wurden an jeder Matrix experimentell durch Dotierung und Ermittlung der jeweiligen Wiederfindungsrate (WFR) überprüft (Probenaufarbeitung wie unter 17.9.3.1).

	SILIKONÖL 1 (DC 360 MF; 350 cSt.)							
Matrix	XRCM-1.1		XRCM-1.2		XRCM-2.1		XRCM-2.2	
Grenzwert [ppb]	LOD [7.0]	LOQ [10.5]	LOD [7.0]	LOQ [10.5]	LOD [7.0]	LOQ [10.5]	LOD [7.0]	LOQ [10.5]
WFR [%]	101.1	95.5	105.5	94.9	88.9	114.3	84.7	95.0
VK [%]	5.0	2.0	1.1	1.9	16.1	6.3	20.4	10.6

Tab. 55 Richtigkeit der Methode: Daten der Überprüfung von LOD und LOQ (Silikonöl 1)

	SILIKONÖL 2 (DC 360 MF; 1000 cSt.)							
Matrix	XRCM-1.1		XRCM-1.2		XRCM-2.1		XRCM-2.2	
Grenzwert [ppb]	LOD [6.8]	LOQ [10.2]	LOD [6.8]	LOQ [10.2]	LOD [6.8]	LOQ [10.2]	LOD [6.8]	LOQ [10.2]
WFR [%]	100.1	87.9	94.7	110.3	86.7	86.9	98.3	98.2
VK [%]	13.9	7.2	9.8	4.9	3.8	4.2	13.5	7.6

Tab. 56 Richtigkeit der Methode: Daten der Überprüfung von LOD und LOQ (Silikonöl 2)

Die Wiederfindungsraten bewegen sich zwischen 85 und 115% und sind mit relativen Standardabweichungen von bis zu 20% belegt. Diese Werte können jedoch als ausreichend angesehen werden, da hier im Grenzbereich des Verfahrens geprüft wird. Bei Analysenanzahl von $n = 3$ kann mit einem ausreichend statistisch abgesicherten Ergebnis gerechnet werden.

17.9.3.3.2 Bestimmung der Wiederfindungsrate

Die Wiederfindungsrate wurde als Dreifachbestimmung je Konzentration im Bereich von 14 µg/L, 28 µg/L und 43 µg/L untersucht und die Richtigkeit des Verfahrens belegt.

SILIKONÖL 1 (DC 360 MF; 350 cSt.)								
Matrix	XRCM-1.1		XRCM-1.2		XRCM-2.1		XRCM-2.2	
Dotierung	WFR	VK	WFR	VK	WFR	VK	WFR	VK
14 ppb	91.44	2.33	95.87	3.79	99.07	5.90	115.73	3.82
28 ppb	97.59	4.68	97.70	5.36	100.97	5.00	104.70	6.48
43 ppb	97.71	7.91	102.46	3.30	95.40	2.42	92.03	0.41
SILIKONÖL 2 (DC 360 MF; 1000 cSt.)								
Matrix	XRCM-1.1		XRCM-1.2		XRCM-2.1		XRCM-2.2	
Dotierung	WFR	VK	WFR	VK	WFR	VK	WFR	VK
14 ppb	96.44	8.02	99.25	7.79	97.10	4.85	93.53	2.78
28 ppb	98.08	7.03	98.78	9.42	106.87	5.34	110.00	2.84
43 ppb	92.41	10.73	97.01	7.44	96.80	3.17	102.20	2.63

Tab. 57 Richtigkeit der Gr-AAS-Methode
Wiederfindungsraten in 3 Konzentrationsstufen

Die mittleren Wiederfindungsraten bewegen sich im Bereich zwischen 90 und 110% (Spanne der Einzelwerte: 83.3-119.1%). Bei deren Bestimmung treten Schwankungen von maximal 10% relativer Standardabweichung auf. Beim Silikonöl der höheren Viskosität werden bei den einzelnen Stufen etwas höhere VKen gefunden als beim Silikonöl 1.

Durch die vorstehenden Werte wird die Richtigkeit des Verfahrens dokumentiert. Die prozentuale Ergebnisabweichung kann vor dem Hintergrund der aufwendigen Probenvorbereitung und dem Arbeiten im Grenzbereich als tolerabel angesehen werden. Bei einer Dreifachbestimmung ist daher mit einem statistisch ausreichend gesicherten Ergebnis zu rechnen.

17.9.3.4 Präzision der Methode

Die Prüfung erfolgte ebenfalls durch Dotierung, Aufarbeitung (nach 17.9.3.1) und Berechnung einer Wiederfindungsrate. Es wurde eine Silikonöl-Kalibrierlösung in einer Konzentration von 20 µg/L sechsfach zu einer reinen Kontrastmittelmatrix dotiert und vermessen (Tab. 58).

Die Überprüfung bei 6facher paralleler Probenaufarbeitung liefert Schwankungen im Bereich von 2.8-12.4% relativer Standardabweichung. Diese Werte belegen, daß, bedingt durch die Präparation der Probe, mit merklichen Abweichungen des Prüfergebnisses gerechnet werden muß.

Die Werte aus 17.9.3.3.2 unterstützen die hier gefundenen Werte und zeigen außerdem, daß die Methodenpräzision bei Dreifachbestimmungen auf sowohl niedrigeren als auch höheren Konzentrationsniveaus nicht von der Konzentration abhängig ist.

SILIKONÖL 1 (DC 360 MF, 350 cSt.) Dotierung : 20.42µg/L				
Matrix	XRCM-1.1	XRCM-1.2	XRCM-2.1	XRCM-2.2
	WFR [%]	WFR [%]	WFR [%]	WFR [%]
MW	92.60	96.50	103.8	104.14
SD	7.74	8.86	6.97	11.05
VK	8.36	9.18	6.71	10.61
SILIKONÖL 2 (DC 360 MF, 1000 cSt.) Dotierung : 20.34µg/L				
Matrix	XRCM-1.1	XRCM-1.2	XRCM-2.1	XRCM-2.2
	WFR [%]	WFR [%]	WFR [%]	WFR [%]
MW	100.10	96.10	91.20	110.70
SD	7.80	11.90	2.57	5.41
VK	7.79	12.40	2.82	4.88

Tab. 58 Präzision der Gr-AAS-Methode
Mittlere Wiederfindungsraten mit Standardabweichung und VK aus n = 6

17.9.3.5 Selektivität der Methode

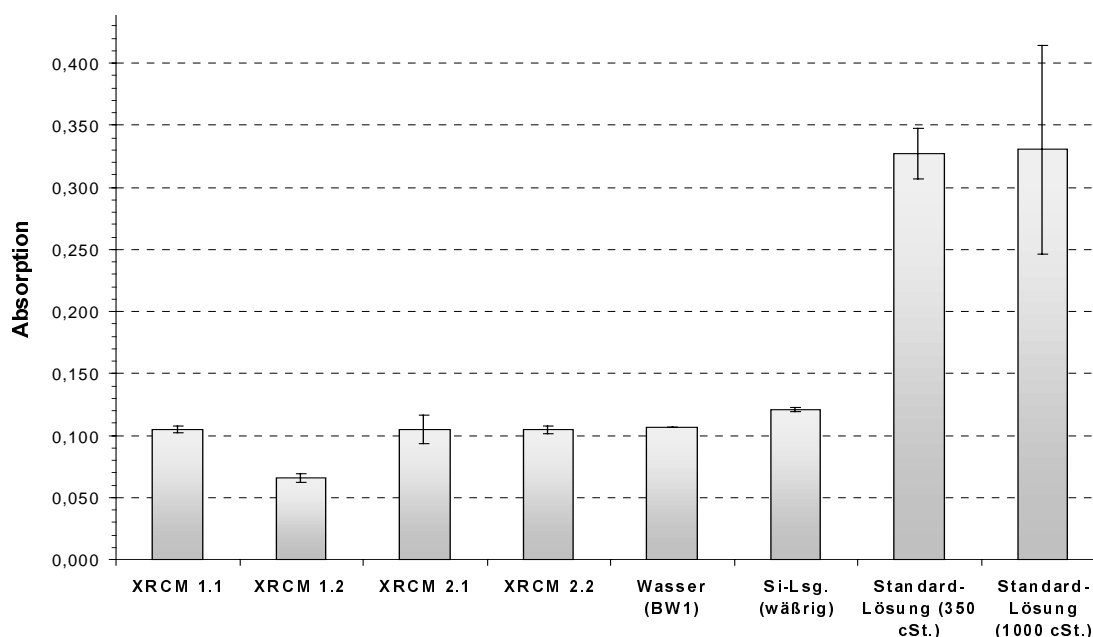


Abb. 128 Selektivität der GR-AAS-Methode für organisches Silicium

Die Dokumentation der Selektivität des Verfahrens erfolgte durch Extraktion von silikonölfreien Kontrastmittellösungen, eines wässrigen Silicium-Standards, Wasser als Blindwert sowie einer zu XRCM-Lösung dotierten Siliconöl-350 und -1000 cSt.- Lösung als Vergleich. Die Proben wurden analog 17.9.3.1 behandelt und vermessen.

Der Vergleich der erhaltenen Absorptionswerte zeigt, daß kein signifikanter Unterschied zwischen dem reinen Kontrastmittel, der Wasser-Blindprobe und der wässrigen Si-Standard-Lösung besteht. (Der Absorptionswert der Si-Lösung liegt nur ca. 0.01 Absorptionseinheiten

höher als die von XRCM-Lösungen und Wasser.) Die selektive Extraktion von dotiertem Silikonöl wird durch die hohen Absorptionswerte dieser Lösungen nachgewiesen.

Ein Störeinfluß der Messung von Silikonöl durch wasserlösliches Silicium konnte somit nicht festgestellt werden. Eine Überlagerung durch Matrixeinflüsse wurde ebenfalls nicht festgestellt. Die niedrigere Absorption beim Kontrastmittel 1.2 kann nicht erklärt werden.

17.10 DISKUSSION DER GR-AAS ERGEBNISSE

Durch die vorstehenden Validierungsdaten wird die Eignung der Graphitrohr-AAS-Methode als spurenanalytisches Verfahren zur Bestimmung von organischem Silicium in wäßrigen Parenteralia belegt. Dazu wurden in zwei Teilen sowohl das Meßsystem als auch die Methode inklusive Probenaufarbeitung umfassend auf ihre Anwendbarkeit geprüft. Der Aufbau und der Probenumfang der Validierungsabschnitte wurden nach ICH-Richtlinien durchgeführt.

17.10.1 Systemvalidierung

Die **Linearität** der Methode wird durch Regression der Daten einer Kalibriergeraden belegt. Linearität zwischen der Konzentration eines Silikonöls und Signalintensität der Atom-Absorption besteht im Bereich von 2-20 ppb (Probenvorbereitung). Die relative Standardabweichung in der Steigung ist mit >5% hoch. Bei photometrischer Bestimmung von Arzneistoffen sollten zumindest 1% erreicht werden [295]. Angesichts der Tatsache, daß Silikonöl in diesen Konzentrationsbereichen als unwirksam anzusehen ist und auf Grund einer Wiederholpräzision von bereits 5% kann dieser Wert als ausreichend befunden werden. Für die Validierung bioanalytischer Methoden mit komplexen Matrices und Probenaufbereitungen wurden 5% akzeptiert [296].

Neben der **Linearität** des Meßsystems wurde mit reinen Silikonöllösungen auch die **Präzision** der Messung analysiert. Die Auswertung der Daten zeigt, daß bei wiederholten Messungen einer Lösung von Silikonöl mit Schwankungen zu rechnen ist, die im Bereich eines VK von 3-5% liegen.

Bedingt durch die komplexen Reaktionsmöglichkeiten von Silicium während der Vorbereitung und Analyse im Graphitrohr kommt es zu den bei Überprüfung dieses Meßsystems festgestellten Schwankungen. Obwohl Si durch den Einsatz von Modifiern ausreichend stabilisiert wird, ist es dennoch möglich, daß es zu geringen Verlusten durch vorzeitige Verflüchtigung organischer oder bei höheren Temperaturen auch anorganischer Si-Verbindungen kommt. Angesichts der geringen Konzentrationen stört diese Variabilität jedoch nicht.

17.10.2 Methodenvvalidierung

Die **Richtigkeit** des Verfahrens wurde durch eine zweiteilige Prüfung belegt. Einerseits wurden die rechnerisch durch Regression bestimmten Nachweis- und Bestimmungsgrenzen durch Dotierung und Wiederfindung experimentell überprüft. Die Wiederfindungsraten lagen zwischen 85% und 115%.

Die theoretischen Werte konnten dabei für jedes der Kontrastmittel und für beide Silikonöle bestätigt werden.

Ein Zusammenhang zwischen der Höhe der Dotierung oder der Zusammensetzung der Matrix und den Wiederfindungsraten konnte hierbei nicht festgestellt werden.

Es traten hier jedoch relative Standardabweichungen von bis zu 20% auf. Diese können durch das Arbeiten im Grenzbereich und das mehrstufige Extraktionsverfahren erklärt werden.

Für die **Richtigkeit** des Verfahrens wurde außerdem bei drei verschiedenen Konzentrationen geprüft, inwieweit die theoretisch dotierten Silikonölmengen wiedergefunden werden können. Das Ergebnis zeigt, daß bei allen Matrices und beiden Silikonölen gleichermaßen die Flüssigextraktion zu einer vollständigen Abtrennung des Silikonöls führt. Die mittleren Wiederfindungsraten liegen bei jeweiliger Dreifachbestimmung im Bereich von 90-110% des theoretisch zugegebenen Silikonöls. Mit VKen von 5-10% muß dabei gerechnet werden.

Beim Vergleich der beiden Silikonöle fällt eine Tendenz zu höheren Schwankungen beim 1000 cSt. Öl auf. Die Wiederfindungsrate liegt aber dennoch im oben genannten Bereich. Insgesamt wird meistens weniger als 100% gefunden. Dies zeigt, daß keine Störungen aus den Matrices zu falsch höheren Werten führen.

Die **Präzision** der Methode wurde über die Wiederholbarkeit dokumentiert. Durch die Aufarbeitung von mehreren gespikten Proben wurden Wiederfindungsraten statistisch belegt. Innerhalb von 6 identisch behandelten Proben finden sich mittlere Wiederfindungsraten, die zwischen 92.6 und 104.1% und mit einem VK von 6.7-12.4% behaftet sind (Spannweite der Einzelwerte: 81.3-119.1%).

Das bedeutet, daß sich die Schwankungsbreite der Messung durch die Probenvorbereitung ungefähr verdoppelt (Systempräzision max. 5%).

Deutliche Matrixeffekte, welche die **Präzision** beeinflussen, sind nicht erkennbar. Es ergeben sich keine Tendenzen, daß bei einzelnen Kontrastmitteln oder bei einem bestimmten Silikonöl die Präzision auffallend höher oder niedriger ist. Möglicherweise ist die Variation bei den hochkonzentrierten und daher auch viskoserer Matrices (XRCM-2.*) etwas höher.

Die Wiederfindungsraten bewegen sich sowohl über als auch unter 100% und sind bei allen vier Medien vergleichbar.

Die Wiederholbarkeit läßt sich auch durch mehrfaches Aufarbeiten einer Probe nicht verbessern, da in der Praxis der gesamte Inhalt einer 100 ml Kartusche für die Prüfung verwendet wird. Eine höchstmögliche Präzision läßt sich daher nur durch sehr sorgfältige Vorbereitung und durch mehrfaches Vermessen derselben Prüflösung erzielen.

Die **Selektivität** des Verfahrens für organisches Silicium wurde umfassend geprüft. Durch den Vergleich von reinem Wasser, reinen Matrices sowie von wäßrigen, anorganischen Si- und Lösungen von Silikonöl in Toluol wurde belegt, daß aus keinem der drei möglichen Bereiche ein falsch positives Ergebnis zu erwarten ist. Wegen der hohen Grundabsorption bei Bearbeitung von Wasser oder Kontrastmittel kann auf die Mitführung von Blindproben bei

der Bestimmung nicht verzichtet werden. Der dort erhaltene Wert muß vom Meßwert abgezogen werden.

Die Flüssigextraktion mit Toluol erwies sich wie auch bei der Flammen-AAS als geeignetes Trennverfahren. Störeinflüsse durch aus Glasgefäßen extrahiertes Silicium können ausgeschlossen werden.

Die **Robustheit** hängt im wesentlichen von der Probenvorbereitung ab und ist daher gering. Typische Quellen ubiquitärer Silicone im Labor müssen ausgeschaltet werden (Schliff-Fette, Pumpenöle usw.), eine fehlerhafte Extraktion beeinflusst das Meßergebnis stark. Die eigentliche Messung kann dagegen als robust angesehen werden.

17.10.3 Methodenvergleich

Wie bei der Prüfung durch Flammen-AAS muß auch die hier beschriebene Methode als Konventionsmethode eingestuft werden. Jede Prüfung ist mit tolerablen Fehlern behaftet, die durch Mehrfachmessungen erfaßt werden können.

Die Schwankungsbreite resultiert hier wie auch bei der Atomisierung in der Flamme hauptsächlich aus der Probenvorbereitung. Es ist daher notwendig, auf sorgfältigste Weise vorzugehen, um die Ergebnisse nicht mehr als unvermeidbar zu streuen.

Mehrfachbestimmungen derselben Probe sind grundsätzlich möglich, um gemittelte und stabilere Ergebnisse analysieren zu können. Dazu müssen die Inhalte mehrerer Prüfobjekte (je 100 ml Inhalt) gepoolt werden. Auf diese Weise läßt sich jedoch keine Aussage darüber treffen, wie sich der Silikonölgehalt einzelner Kartuschenobjekte im Vergleich verhält.

Wenn auf diese Information nicht verzichtet werden soll, kann die methodische Präzision nur durch einwandfreies Arbeiten gewährleistet werden. Empfehlenswert ist dann die Bearbeitung einer größeren Population von Einzelbehältnissen.

Im Vergleich mit der Flamme können bei elektrothormaler Atomisierung im Graphitrohr wesentlich niedrigere Nachweisgrenzen erzielt werden, worin der entscheidende Vorteil dieser Technik liegt. Dies muß dennoch nicht mit geringerer Präzision erkaufte werden.

Der sonst gerne genutzte Vorteil der minimalen Probenvorbereitung durch direkte Analyse von komplexen Matrices im Graphitrohr kann hier nicht genutzt werden.

Blindwerte und Systemeignungstests vor, und bei großem Probenumfang auch während der Prüfung, stellen weiterhin sicher, daß alle Störeinflüsse während der Prüfung ausgeglichen werden können.

Die flammenlose AAS kann trotz der grundsätzlich bestehenden Schwierigkeiten bei der Bestimmung von Si im Graphitrohr zur selektiven Spurenanalyse von organischen Siliciumverbindungen eingesetzt werden. Der Gesamtaufwand der Analysen ist durch die vorherige externe Abtrennung des Analyten und den Einsatz von Matrix-Modifiern gegenüber herkömmlichen GR-AAS Bestimmungen erhöht.

17.11 SPURENANALYSE VON SILIKONÖL IN KONTRASTMITTEL-VIALS

17.11.1 Untersuchungsziel

Bei der Einbrennsilikonisierung zur Hydrophobisierung von Glasoberflächen können geringere Silikonmengen verwendet werden, wenn keine Gleitschicht benötigt wird. Ziel der nachfolgend beschriebenen Studie war es, die nach der Silikonisierung entsprechend wiederfindbaren Mengen an freiem Silikonöl bestimmen zu können und mit dem hydrophoben Verhalten der Behältnisse zu korrelieren. Es sollte untersucht werden, ob auch geringere Silikonmengen als üblicherweise verwendet zum gewünschten Ergebnis führen.

17.11.2 Material, Methoden und Durchführung

17.11.2.1 Materialien

1. 20 ml Injektionsflaschen, Glasart 1 aus Schott-Firolax®
2. Silikonölemulsion Baysilone-Ölemulsion-H®

17.11.2.2 Probenvorbereitung

Die Silikonölemulsion wurde vor Anwendung auf eine Konzentration von 2.5% verdünnt. Die gewünschte Menge wurde dann in die mit Wasser für Injektionszwecke vorgereinigten und getrockneten Vials eingesprüht. Die Silikonölemulsion wurde anschließend für 11.5 min bei 310° C in einem Heißlufttunnel eingebrannt. Es wurden vier Serien von Vials hergestellt.

Serie Nr.	mittlere Masse Ölemulsion [μ g]	Masse Silikonöl [μ g]	theoretische Anzahl von Silikonlagen vor dem Einbrennen	Schichtdicke [nm]
1	500	12.5	7	5.5
2	2500	62.5	14	11
3	5000	125	28	22
4	10000	250	55	44

Tab. 59 Probenübersicht bei unterschiedlich stark silikonisierten Vials

Die jeweils beaufschlagte Menge wurde durch Variation einer Standardgeräteeinstellung (entsprechend Serie 2) gesteuert. Nach dem Einsprühen und vor dem Einbrennen wurden für die Serien 3 und 4 je 20 Vials gewogen und die Masse der Silikonölemulsion daraus gravimetrisch bestimmt. Die Massen für die Serien 1 und 2 wurden aus diesen Ergebnissen entsprechend abgeschätzt.

17.11.2.2.1 Berechnungsgrundlagen

$$(30) \text{ Lagenanzahl} = \frac{\text{gefundenes Silikonöl [mg]} \times 10000 \times \text{Flächenbedarf [1 mg/cm}^2\text{]}}{\text{Behältnisfläche [cm}^2\text{]}}$$

$$(31) \text{ Dicke [nm]} = \text{Anzahl Lagen [n]} \times \text{Dicke einer Lage [nm]}$$

Flächenbedarf von PDMS	1 mg/m ²	(0:4-1:6)	[59,63]
Dicke von PDMS-Molekülen	d = 8 Å	(5-10)	[62,55]
Innenfläche einer 20 ml Injektionsflasche	A = 45 cm ²		

Die einbrennsilikonisierten Vials wurden mit PTFE-Stopfen verschlossen und dreimal mit 5:0 ml Toluol für 1 min geschüttelt. Die in einem Becherglas vereinigten Extrakte wurden zur Trockne eingengt und vor der Messung in 2.0 ml Toluol aufgenommen. Die Messung erfolgte mittels Graphitrohr-AAS unter Einsatz eines Pd/Mg-Modifiers und dem Temperaturprogramm und Injektionsschema nach 17.8.3.1.1 und Tab. 52. Die Auswertung erfolgte gegen eine Kalibriergerade. Es wurden Blindwerte unter identischen Bedingungen mit nicht silikonisierten Vials angefertigt.

17.11.3 Ergebnisse

Aus jeder der drei Meßserien wurden zehn Injektionsflaschen gezogen und ihr Gehalt an ablösbarem Silikonöl untersucht. Die Ergebnisse (Tab. 60) des wiedergefundenen Silikonöls schwanken stark, daher werden auch die Einzelwerte dargestellt. Diese sind als realistisch anzusehen, da die Methodenpräzision (mehrfache Vermessung reiner Silikonöllösungen) nur Variationskoeffizienten von 3-5% ergab. Die hier vorliegenden Schwankungen befinden sich aber im Bereich von 20-60%. Eine Beeinflussung durch die Probenaufarbeitung ist ebenfalls unwahrscheinlich, da in diesem Verfahren lediglich eine Extraktion mit Toluol aus Glasbehältnissen erfolgte (keine Flüssig-Verteilung erforderlich).

Die mittleren Wiederfindungsraten liegen hier zwischen 17 und 30%. Damit sind die Massenverluste während der Einbrennsilikonisierung als sehr stark anzusehen. Dieser Befund kann mehrere Ursachen haben:

- Verdampfungsverluste durch niedermolekulare Siloxane (beim 100 cSt.-Öl aus der Baysilone-H Emulsion stark ausgeprägt)
- Zersetzung von PDMS und Destillation der Produkte
- Immobilisierung von Anteilen durch chemische Reaktion mit der Glasoberfläche

Der erstgenannte Punkt hat am Gesamtverlust sicher den größten Anteil. Bei thermogravimetrischen Analysen mit 2 K/min waren unter Luftatmosphäre bei 340° C Massenverluste von 14% für das reine Silikonöl (14.3.3) und von ca. 45% für das Silikonöl in Emulsion (14.3.8) festgestellt worden.

Silikonölgehalt von Injektionsflaschen [ug/Flasche]				
Probe-Nr.	Serie 1	Serie 2	Serie 3	Serie 4
1	7	9	19	76
2	4	7	68	71
3	5	9	18	43
4	2	14	19	41
5	3	9	33	39
6	4	14	20	69
7	2	12	18	83
8	5	8	26	76
9	2	15	23	37
10	4	7	21	68
MW	3.8	10.4	26.5	60.3
SD	1.6	3.1	15.3	18.0
VK	42.6	29.4	57.7	29.9
eingesetzt	12.5	62.5	125	250
WFR [%]	30	17	21	24

Tab. 60 Ergebnisse der Silikonölgehaltsbestimmung in verschieden stark silikonisierten Vials

Man sieht, daß man durch Reduktion der eingesetzten Silikonölmengen zu letztendlich verbleibenden Anteilen sehr geringer Masse gelangt. Im Bereich der 10fach reduzierten Silikonölmenge erhält man eine verbleibende Schicht, welche rechnerisch nur noch einer Monolage entspricht. Bei den Werten der Serie 2 erhält man ca. 2 Moleküllagen (die Angaben basieren alle auf der Annahme der homogenen Verteilung von Silikonöl über die Oberfläche).

Der vermutliche Anstieg dieser Werte unter isothermer Behandlung bei hohen Temperaturen zeigt, daß die durch Wiederfindung bestimmten Massenverluste von bis zu 80% nicht unrealistisch sind. Die große Oberfläche und die Einbrenndauer tragen zu den höheren Massenverlusten bei. In drei mitgeführten Blindwerten aus unsilikonisierten Vials wurde kein Silikonöl nachgewiesen.

Serie Nr.	Masse Silikonöl [µg]	theoretische Anzahl ablösbarer Silikonlagen nach dem Einbrennen	Schichtdicke des ablösbaren Silikonöls [nm]	Wiederfindungsrate [%]
1	3.8	0.85	0.68	30.4
2	10.4	2.31	1.85	16.6
3	26.5	5.88	4.70	21.2
4	60.3	13.40	10.72	24.1

Tab. 61 Oberflächenbedeckung bei einbrennsilikonisierten Vials

Über den Verlustanteil durch mögliche Zersetzung und durch Glasbindung kann hier nichts ausgesagt werden. Fest steht, daß im Fall dieser Behältnisse unter Anwendung üblicher Silikonisierparameter eine sehr hohe Massenabnahme des Silikonöls eintritt.

Für den Anteil an freiem Silikonöl können aus den wiedergefundenen Werten ebenfalls Aussagen über die Bedeckung der Oberfläche gemacht werden.

Eine Produktgefährdung durch diese Spuren von Silikonöl ist auszuschließen. Ablaufversuche mit hydrophilen Suspensionen (Galaktose, siehe Abb. 15) zeigen jedoch, daß die Oberfläche dennoch ausreichend hydrophob ist, um die Entnehmbarkeit und transparente Behälterwände zu garantieren. Bei allen 4 Serien lief die aufgeschüttelte Suspension klar und spontan ab.

Zu bedenken ist aber auch, daß umgekehrt die Adsorptionsneigung von hydrophoben Substanzen eines enthaltenen Arzneimittels durch die reduzierte Menge des Silikonöls nicht zurückgeht.

18 ZUSAMMENFASSUNG UND BEWERTUNG DER DISSERTATION

18.1 STANDORTBESTIMMUNG UND ZIEL DER ARBEIT

In der vorliegenden Arbeit wurde die Einbrennsilikonisierung bei pharmazeutischen Parenteralia-Packmitteln aus Glas wissenschaftlich untersucht.

Die Ziele der Einbrennsilikonisierung sind das Aufbringen von Gleitfilmen auf Glasspritzen für die Gummistopfen in vorgefüllten Spritzen und die Hydrophobierung von Behälterinnenflächen zur Ablaufbeschleunigung bzw. besseren Entnehmbarkeit. Ein weiterer Grund ist die Deaktivierung der Glasoberfläche zur Reduktion der Adsorption von hydrophilen Arzneimittelkomponenten mit dem Ziel der Produktstabilität.

Die Aufarbeitung der Literatur spiegelt das geringe Ausmaß des verfügbaren Wissens wider. Die Aussagen über Vorgänge bei der Einbrennsilikonisierung sind sehr unterschiedlich und beruhen meistens auf Vermutungen. In den letzten zwanzig Jahren wurden keine neuen Methoden zur Untersuchung dieses Prozesses angewandt.

Im Rahmen von eigenen Vorversuchen wurde eine **entscheidende Beobachtung über das Verhalten einbrennsilikonisierter Gläser** gemacht:

- ➡ Durch die wiederholte Extraktion und auch durch das Kochen von einbrennsilikonisierten Glaskörpern am Rückfluß mit geeigneten Silikonöl-Lösemitteln wird keine reine Glasoberfläche wiedergewonnen. Vielmehr zeigt sich eine äußerst beständige Hydrophobie, die nur durch den Einsatz sehr hoher Temperaturen von 600° C beseitigt wird.

Dieser Ansatzpunkt für die weitere Untersuchung silikonisierter Gläser stellt den Neuanfang gegenüber allen bisher dagewesenen Untersuchungen dar, da alle früheren Analysen an silikonisierten Gläsern immer unmittelbar nach der Einbrennsilikonisierung durchgeführt wurden, ohne Berücksichtigung der Tatsache, daß die in diesem Zustand aufliegende Schicht in ihren Eigenschaften nicht homogen sein könnte.

Zur Präzisierung des Verhaltens von silikonisierten Gläsern wurden Gleit-/Haftreibungsexperimente und Studien des hydrophil-hydrophob-Verhaltens durch Kontaktwinkel- und Ablaufexperimente durchgeführt.

Aus den physikalisch-mechanischen Studien und der Analyse bestehender Literatur konnte eine Arbeitshypothese entwickelt werden, in der die Vorstellung von einer homogenen Silikonschicht nach Einbrennsilikonisierung revidiert und völlig neu formuliert wurde.

Demnach befinden sich nach einer Einbrennsilikonisierung mindestens zwei differenzierbare Silikonkomponenten auf der Glasoberfläche:

- ➡ eine ortsfeste Dünnschicht, die durch starke Kräfte mit der Glasoberfläche direkt verbunden ist und durch Lösemittel nicht entfernt wird, und

- ➔ eine ölartige, bewegliche Schicht von Polydimethylsiloxan, die mit dem Untergrund nicht fest verhaftet ist. Diese Schicht wird in ihrer Hydrophobwirkung durch die Temperaturbehandlung verstärkt. Sie ist durch lipophile organische Lösemittel solvatisierbar und wird für die ausreichende Gleitreibungsreduktion in vorgefüllten Glasspritzen benötigt.

Eine vollständige Ablösung des Silikonölfilmes von der Glasoberfläche durch lange andauernde Beregnung mit Wasser postulierten Steinbach und Sucker [42].

Diese Behauptung kann so nicht mehr aufrecht erhalten werden, denn wie die vorliegenden Versuche zeigen, wird nicht einmal durch geeignete lipophile Lösemittel die Hydrophobwirkung gänzlich entfernt.

18.2 ERGEBNISSE DES EXPERIMENTELLEN TEILS

Ausgehend von der zweiteiligen Strukturierung wurde ein breites Spektrum von chromatographischen und spektroskopischen Analysetechniken ausgewählt, um den Nachweis beider Silikonspecies zu führen bzw. deren Beschaffenheit näher zu charakterisieren.

Es war durch dieses umfangreiche Programm möglich, Aspekte der Einbrennsilikonisierung von vielen verschiedenen Seiten zu beleuchten und die aus unterschiedlichen Bereichen erhaltenen Informationen zu kombinieren, zu vergleichen und zu wesentlichen neuen Erkenntnissen zu verdichten.

Im Vordergrund der Arbeit steht nicht der methodische Fortschritt bei der Analyse von Silikonverbindungen, sondern die **ergebnisorientierte Anwendung moderner analytischer Verfahren** auf silikonisierte Gläser und zu deren Herstellung verwendeten Ausgangsmaterialien.

Wesentlich ist auch, daß im Gegensatz zu früheren Studien fast ausschließlich mit produktionsauthentischem Probenmaterial gearbeitet wurde. Sowohl die silikonisierten Gläser als auch Extrakte von eingebranntem Silikonöl wurden aus Produktionschargen oder unter Produktionsbedingungen hergestellten Chargen gezogen. Damit sind alle Analyseergebnisse direkt mit der praktischen Seite der Silikonisierung verknüpft.

18.2.1 Oberflächenanalyse silikonisierter Gläser

Durch **Röntgenphotoelektronen- und Augerelektronenspektroskopie** konnten zahlreiche Informationen gewonnen werden. Dazu wurden zwei Studien mit small-spot-XPS (SS-XPS) einerseits und kombinierter XPS/AES andererseits durchgeführt.

In der SS-XPS-Studie gelang es, die Anwesenheit einer unlöslichen Silikon-Dünnschicht aus den Informationen von Übersichts- und Elementlinienspektren nachzuweisen. Ein zweiter Beweis ist das fingerprintartige Valenzbandspektrum der silikonisierten Probe, das für Polydimethylsiloxan typisch ist.

Die zweite Studie zeigte, wie sich die eingesetzten Materialien Glas und Silikon gegenüber ihrem Ausgangszustand verändert haben. Das Silikonöl hat sich demnach durch die

Einbrennsilikonisierung in einen teilweise oxidierten (verzweigten) SiO_x - und das Glas in einen hochoxidierten SiO_2 -artigen Zustand verwandelt. Durch graphische Si 2p-O 1s-Linienkombination wurde diese Silikonkomponente als organisch identifiziert. Ein zusätzlich als Vergleich mitgeführtes Silikonharz mit verzweigter Struktur lieferte dabei ähnliche Werte wie das Silikon auf der Glasoberfläche.

Als zentrales Ergebnis dieser Untersuchung läßt sich feststellen, daß durch die Veränderung beider Komponenten eine Bindungsbildung untereinander angezeigt wird. Damit kann erstmalig bewiesen werden, daß die Theorie von Noll und Weißbach [35] richtig ist, auch wenn die genaue Struktur der Bindung weiterhin noch nicht analysiert ist.

Unter den Bedingungen der Einbrennsilikonisierung wird Polydimethylsiloxan an der Glasoberfläche kovalent gebunden. Als Reaktionspartner auf der Glasseite sind die freien Silanolgruppen anzunehmen, da sie die einzige nach außen gerichtete Funktionalität dieser Matrix darstellen. Der Grund für die Reaktion des sehr inerten und thermostabilen PDMS liegt in der Ähnlichkeit des PDMS mit der Glasstruktur und auch in der Aktivierung der Silanolgruppen durch die Zerstörung von deren Hydrathülle bei den Temperaturen oberhalb von 300° C. Gründe für die Aktivierung des Polydimethylsiloxans können der destabilisierende Einfluß des Wassers, der Emulgatoren und der sauerstoffhaltigen Heißluftatmosphäre sein.

Mit der **Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektroskopie** (TOF-SIMS) konnte die Identifizierung von PDMS auf der Glasoberfläche nach Lösemittelextraktion noch spezifischer erreicht werden. Die Massenspektren der silikonisierten Probe zeigen dabei eine große Zahl von silikontypischen Fragmenten, die auch aus einer kalt silikonisierten PDMS-Monolage auf Glas auftraten.

Die Veränderung der Silikonöl-Komponente bzw. die Bindung auf die Glasoberfläche wurde durch Betrachtung relativer peak-Intensitäten analysiert. Es zeigte sich, daß signifikant mehr Fragmente mit geringer Methylierung und damit höher oxidierten bzw. verzweigten Siliciumatomen zu finden waren. Neben dem Hinweis auf diese Struktur fand sich außerdem ein Fragment höherer Intensität bei m/z 103, welches eine Glas-Silikon-Bindung anzeigen kann. Die wechselnden Gesamtintensitäten der detektierten Silikon-peaks auf den einbrennsilikonisierten Proben zeigen, daß das aus ESCA-Daten angenommene Modell der inhomogenen Verteilung auf der Oberfläche richtig ist.

Der Versuch, oberflächenbezogene IR-Spektren aus der Glas-gebundenen Silikonlage zu erhalten, blieb erfolglos. Mit keiner der verwendeten Methoden (ATR, MIR, RAS, DRIFT und PAS) ließen sich verwertbare spektrale Informationen erhalten.

Einige Vergleiche mit der Rasterelektronenmikroskopie (REM) ließen keine Unterschiede der verschiedenen Glasproben hinsichtlich der Oberflächen-Topographie erkennen. Problematisch war dabei v.a. die Partikelbelastung durch das Präparieren der Muster.

Analysen durch Rasterkraftmikroskopie (AFM) konnten durch Phasenkontrastaufnahmen die Silikonschicht vom Glas differenzieren und außerdem ganz klar bestätigen, daß diese durch die Lösemittelextraktion nicht gänzlich entfernt wird. Mechanische Einwirkungen durch die

Probenaufarbeitung und hohe Partikelbelastung erschweren die Interpretation der erhaltenen Topographien

18.2.2 Analyse von Silikonölausgangsprodukten und Extrakten eingebrannter Silikonöle

In einem zweiten großen Block wurde die aus einbrennsilikonisierten Gläsern extrahierbare Silikonölschicht chromatographisch und spektroskopisch untersucht und mit den entsprechenden Ausgangsprodukten verglichen.

Ziel war es einerseits, die eingesetzten Produkte besser einschätzen zu können und einige grundsätzliche Abhängigkeiten z.B. in bezug auf die Viskosität zu ermitteln. Andererseits sollten die Veränderungen erfaßt werden, die an authentischen, der Produktion entnommenen Materialien durch Einbrennsilikonisierung bewirkt werden.

Die Anwendung der verschiedenen Methoden erfolgte auf das identische Material und erlaubte damit den direkten Vergleich. Dazu standen zwei Produktreihen von Silikonölen und Silikonölemulsionen der Firmen Dow Corning und Bayer (DC-360 medical fluid/DC-365 medical grade emulsion und Baysilone-MPH/-Ölemulsion-H) in jeweils zwei Chargen und der gesamten Viskositätspalette zur Verfügung.

Alle verfügbaren Silikonölprodukte (nicht Emulsionen) und verschiedene Extrakte eingebrannter Silikonöle wurden unter gleichen Bedingungen in einem **SEC-VISC-LS-System in Toluol chromatographiert und Molekulargewichtsverteilungen berechnet**.

Individuelle Charakteristiken der einzelnen Produkte konnten im Vergleich zwischen Herstellern und Chargen ermittelt werden.

Neben diesen Produktvergleichen stand die Veränderung von Silikonölen durch Einbrennsilikonisierung im Vordergrund. Als Proben dienten eingebrannte Öle der Produkte DC-360, 350 cSt. und Baysilone-MPH, 100 cSt. Beide verändern sich insbesondere im niedermolekularen Anteil der Siloxane einer Kettenlänge von bis zu 50 Einheiten und zeigen außerdem eine Verschiebung ihrer Molekulargewichts-Mittel.

Mittels der Gaschromatographie gelang eine Feindifferenzierung der niedermolekularen Fraktion und die Visualisierung der durch Einbrennsilikonisierung entstandenen neuen Zusammensetzung. Die detektierten Polydimethylsiloxane konnten durch Retentionsindices und massenspektroskopische Charakterisierung identifiziert und in cyclische und lineare Species unterteilt werden. Durch Anwendung sehr hoher Temperaturen konnten lineare und cyclische PDMS mit bis zu 53 respektive 46 Siloxaneinheiten detektiert werden. Dies sind die größten Siloxane dieses Typs, die bisher mit Gaschromatographie getrennt wurden.

Der organisch-lösliche Anteil von Silikonölen erleidet durch die Einbrennsilikonisierung erhebliche Veränderungen im Sinne von Massenverlusten, nicht jedoch durch "Nachvernetzung" oder "Hitzeifixierung", wie häufig behauptet wurde. Durch die in dieser Arbeit angewendeten chromatographischen Verfahren konnten die entstehenden Defekte erstmalig detailliert im Vergleich mit Ausgangsprodukten dargestellt werden.

Eine zeitgemäße Neubewertung der von niedermolekularen Siloxanen ausgehenden potentiellen Gefahren im fertigen Produkt wurde auf Basis dieser Ergebnisse möglich: Die dokumentierte Entfernung der niedermolekularen Fraktion beseitigt die bisherigen Bedenken.

Zur Bewertung des Temperatur-abhängigen Verhaltens von Silikonölen und -ölemulsionen wurden **thermogravimetrische Studien** durchgeführt.

In diesem Abschnitt des experimentellen Teils wurde mehr modellorientiert gearbeitet. Da der direkte Schluß vom TG-Experiment auf reale Gegebenheiten nicht ohne weiteres vollzogen werden kann, wurde die Information zur thermischen Stabilität aus dem vergleichenden Versuchsdesign unter identischen Analyse-Bedingungen erhalten. Zusätzliche Möglichkeiten bot die optionale Anwendung verschiedener Atmosphären während der Analyse, da die Einbrennsilikonisierung durch Anwendung von Heißluft durchgeführt wird. Zusammenhänge zwischen Viskosität/Molekulargewicht und charakteristischen TG-Profilen und der Einfluß atmosphärischer Bedingungen konnten dabei erkannt werden.

Bemerkenswert neue Erkenntnisse lieferte der Vergleich von Silikonölemulsionen unter Standardbedingungen (s.o.). Hier konnten reproduzierbar sehr produktspezifische Massenverlustkurven erhalten werden. Im Bereich des Abbaus der schwer flüchtigen Substanzen wurde dort nur für Dow Corning ein einphasiger, für Baysilone- und Shinetsu-Emulsionen jedoch ein zweiphasiger Verlauf festgestellt.

Die Thermostabilität des Silikonöls in Emulsion, also in Anwesenheit von weiteren Hilfsstoffen wie Emulgatoren und teilweise Konservierungsmitteln, wird durch die individuelle Produktzusammensetzung je nach Produkt stark reduziert und überwiegt den bei reinen Ölen erkannten destabilisierenden Einfluß einer O₂-haltigen Atmosphäre.

Eine weitere Annäherung an die Praxis der Silikonisierung konnte durch eine Thermogravimetrie-Massenspektroskopie-Kopplung (TG-MS) und durch Simulation von Einbrennprozessen bei reinen Ölen und Emulsionen erreicht werden.

Die TG-MS-Analysen unter Standardbedingungen in N₂ (s.o.) im selektiven Ionen Monitoring (SIM), ermöglichte es, die Verdampfungs- bzw. Zersetzungsprozesse von Silikonöl und Emulgatoren zeitlich und temperaturbezogen zu trennen.

Ein praxisnah simulierter Temperaturverlauf schließlich hob die Bedeutung der Einbrennzeit mit einer isothermen Phase bei 315° C hervor. Auch dort sind die Werte aus Emulsionen und reinen Silikonölen nicht vergleichbar, da der grundsätzliche Einfluß der Emulsionskomponenten vorherrscht.

Eine wichtige Frage, die häufig gestellt wurde, ist das Schicksal der Emulsionshilfsstoffe während der Einbrennsilikonisierung. Dies geschieht v.a. im Hinblick auf durch Verunreinigungen hervorgerufene Phänomene im fertigen Produkt. Neben einer allgemeinen Aussage eines Herstellers (Dow Corning) existieren keine wissenschaftlichen Studien, die sich damit beschäftigen.

Unter Einsatz der NMR-Spektroskopie wurden eingebrannte Silikonöle im Vergleich mit Silikonölemulsionen untersucht.

Durch diese Studie konnte **erstmalig gezeigt werden, daß die Emulgatoren (und Konservierungsstoffe, soweit vorhanden) durch den Einbrennprozess unter üblichen Bedingungen (bei 320° C, 15 min) tatsächlich zerstört werden.** Es ist daher nicht mit Grenzflächeneffekten oder Produktverunreinigungen zu rechnen.

Es gelang außerdem, eine Strukturanalyse der Emulgatoren durchzuführen, deren genaue Identität und Menge vom Hersteller nicht veröffentlicht wird (nur allgemeine Angaben sind verfügbar). Dies gelingt über die MALDI-TOF-Massenspektroskopie der isolierten Emulgatorfraktion und durch NMR-Analyse der dehydratisierten Emulsionen im Vergleich mit Spektren reiner Emulgatoren.

Es ist anzunehmen, daß Silikonöle durch die Einbrennsilikonisierung auch eine Veränderung ihrer Viskosität erfahren. Viskositätsmessungen sind auf Grund der sehr kleinen Mengen an extrahierbarem eingebranntem Silikonöl schwierig. Es wurde daher versucht, einen **Zusammenhang zu Viskosität und Molekulargewicht über Infrarot-spektroskopische Eigenschaften** herzustellen, mit dessen Hilfe deren Abschätzung ermöglicht wird.

Das FTIR-Spektrum der Produktreihen des gesamten Viskositätsbereiches wurde dazu aufgezeichnet und festgestellt, daß ein Zusammenhang zwischen der relativen Absorption einer end- und einer mittelständigen Gruppe als Maß für die Viskosität bzw. die steigende mittlere Kettenlänge ausnutzbar ist.

Die graphische Bestimmung unbekannter Viskositäten bei eingebrannten Silikonölen aus einer interpolierten Viskositäts/relative Absorptions-Kurve der jeweiligen Ausgangsprodukte lieferte plausible Daten. Demnach hat sich die Viskosität der eingebrannten Silikonöle Baysilone-MPH, 100 cSt. und Dow Corning 360, 350 cSt. auf 210-280 cSt. respektive 900-1200 cSt. erhöht.

In einer weiteren Analyse wurde der Zusammenhang der relativen Absorption mit dem Molekulargewicht der betreffenden Produkte (aus SEC-Analysen bekannt) geprüft. Bei reinen Silikonölen finden sich hier gute Korrelationen mit dem peak-Molekulargewicht sowie dem gewichtsmittleren Molekulargewicht. Eine realistische Abschätzung von Molekulargewichten eingebrannter Silikonöle erhält man auch hier nur graphisch aus interpolierten Kurven. Hierbei werden vor allem die Zahlenmittel ausreichend gut bestimmt.

Die IR-Spektren zahlreicher eingebrannter Silikonöle im Vergleich mit Ausgangsprodukten und anderen Silikonpolymeren wurden auch strukturanalytisch untersucht. Es konnten dabei im Rahmen der Detektionsmöglichkeiten **keine signifikanten chemischen Veränderungen des löslichen Silikonölanteils durch Oxidations-, Verzweigungs- oder Hydrolysereaktionen im Rahmen der Einbrennsilikonisierung** festgestellt werden.

Neben der Veränderung des löslichen Silikonanteils durch Einbrennsilikonisierung stellt sich auch die Frage, ob durch Kontakt mit dem Produkt in vorgefüllten Spritzen-Systemen Gefahren durch in das flüssige Medium abgegebenes Silikonöl zu erwarten sind.

Die zunächst entwickelte **Flammen-AAS Methode** wurde nach ICH-Kriterien für 4 verschiedene Kontrastmittel und zwei verschiedene Silikonöle validiert (Probenvorbereitung: Extraktion mit Toluol, Aufnahme und Messung in Xylol).

Unter Berücksichtigung der Anreicherung bei der Probenaufarbeitung ergaben sich Nachweis- und Bestimmungsgrenzen (LOD und LOQ) von 0.16 und 0.24 ppm sowie 0.14 und 0.21 ppm für das 350 cSt.- und 1000 cSt.-Silikonöl.

Im Kontrastmittel-Füllgut einbrennsilikonisierter Glasspritzen konnte mit dem Flammen-Verfahren kein Silikonöl nachgewiesen werden, da die Mengen, wenn vorhanden, zu klein sind.

Um minimale Nachweisgrenzen erzielen zu können, wurde daher ein **Graphitrohr-AAS Verfahren mit höherer Empfindlichkeit** zum quantitativen Nachweis von Silikonöl in Röntgenkontrastmitteln entwickelt und dem Flammen-Verfahren vergleichbar validiert.

Selektivität wird auch hier durch Abtrennung von Silikonöl sichergestellt. Der Einsatz von Matrix-Modifiern (hier Palladium/Magnesium) ist notwendig, um Silicium an der Graphitrohr-Oberfläche zu stabilisieren.

Bei Berücksichtigung der 20fachen Anreicherung durch die Probenaufarbeitung ergeben sich LOD und LOQ zu 7.0 und 10.5 ppb respektive 6.8 und 10.2 ppb für die beiden Silikonöle.

Durch die Validierung nach ICH-Standard ist das Verfahren weithin abgesichert, ein Umstand, der auf die bisher veröffentlichten Daten zur Analyse von PDMS mit AAS nicht zutrifft. Damit wird der geringe Umfang von bisher publizierten Methoden für den pharmazeutischen Bereich erweitert.

Die Methode wurde außerdem zur Analyse von eingebrannten Silikonölen in sehr kleinen Konzentrationsbereichen herangezogen, in denen andere Methoden (FTIR und Flammen-AAS) versagen.

Aus den wiedergefundenen Mengen Silikonöl in verschiedenen stark beaufschlagten Injektionsflaschen lassen sich Oberflächenbelegungen von teilweise nur einer Monolage bezogen auf den extrahierbaren Anteil errechnen. Die dennoch ausreichende Hydrophobisierung wurde auch bei diesen sehr schwach belegten Vials über gutes Ablaufverhalten einer hydrophilen Galactose-Suspension dokumentiert.

Es ist daher möglich, sofern nur eine Hydrophobierung der Oberfläche durch Silikonöl erwünscht ist, mit äußerst geringen Mengen zu arbeiten und die Mengen durch die GR-AAS sicher bestimmen zu können. Gefahren für das Produkt durch migrierende Silikonöle sind bei dieser low-level-Silikonisierung nicht zu erwarten.

18.3 SCHLUSSBETRACHTUNG

Zusammenfassend betrachtet, konnten durch die vorliegende Arbeit einige wichtige Fragestellungen zu grundsätzlichen Silikonöl-Eigenschaften und v.a. deren Veränderung durch die Einbrennsilikonisierung geklärt werden. Durch das verbesserte Verständnis der tatsächlich stattfindenden Prozesse wird es möglich, kritische Parameter viel gezielter zu erkennen und vor allem die zur Silikonisierung verwendeten Produkte sorgfältig auszuwählen. Mit dem Instrumentarium der vorgestellten Methoden wird es möglich, zukünftige Fragen bezüglich der Einbrennsilikonisierung zu bewerten bzw. auftauchende Probleme besser lösen zu können. Gängige Methoden können dabei für Routineanalysen etabliert, apparativ aufwendige Verfahren zur Evaluierung spezieller Fragestellungen verwendet werden.

19 LITERATURVERZEICHNIS

(Abkürzung nach CASSI [297])

- 1 Noll W.: "Chemie und Technologie der Silicone"
Verlag Chemie GmbH Weinheim/Bergstr., 2. Auflage: [1968]
- 2 Moretto H.-H., Schulze M. & Wagner G.: "Silicones (1.- 3.6); Linear and cyclic Polyorganosiloxanes"
Ullmans Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol.A24: 57-89, [1993]
- 3 Tomanek W.: "Silicones (Overview); - Synthesis, Properties and Applications"
Polymeric Materials Encyclopedia Vol.10: 7706-7711, [1996]
- 4 Stein J.: "Polydimethylsiloxane networks, monodisperse"
Polymeric Materials Encyclopedia Vol.8: 5737-5747, [1996]
- 5 Wacker-Chemie GmbH: "Silikonöle AK" Produktinformation, München, [1983])
- 6 Carmichael J.B. & Heffel J.: "Verification of the Flory Theory of random Reorganization of Molecular Weight Distribution-Kinetics of Methylsiloxane Polymerization"
J. Phys. Chem. 69(7): 2213-2217, [1965]
- 7 Carmichael J.B. & Heffel J.: "Equilibrium Molecular Weight Distribution of Cyclic and Linear Methylsiloxanes"
J. Phys. Chem. 69(7): 2218-2223, [1965]
- 8 Smith A. Lee: "Analysis of Silicones"
Chemical Analysis, Vol. 41: John Wiley & Sons, [1974]
- 9 Smith A. Lee: "The Analytical Chemistry of Silicones"
Chemical Analysis, Vol. 112: John Wiley & Sons, [1991]
- 10 Schäfer-Korting M.: "Pharmakologische Eigenschaften" in Kommentar zur Monographie Dimeticon in DAB 10: D41, [1993]
- 11 Rieder, M. : "Formtrennmittel auf der Basis von Silikonem.
Chem. Labor Betr. 28(6): 226-228 [1977]
- 12 Selmanowitz V.J. & Orentreich N.: "Medical-Grade Fluid Silicone - A Monographic Review"
J. Dermatol. Surg. Oncol. 3(6): 597-611, [1977]
- 13 Riffkin, C.: "Panel Diskussion: Siliconization of parenteral Packaging Components"
Bull. Parenter. Drug Assoc. 22(2): 66-75 [1968]
- 14 Braley S.: "Chemistry and Properties of the medical Grade Silicones"
J. Macromol. Sci. Chem. A4(3): 529-544, [1970]
- 15 Calandra J.C., Keplinger M.L., Hobbs E.J. & Tyler L.J.: "Health and Environmental Aspects of Polydimethylsiloxane Fluids"
J. Am. Chem. Soc.; Polymer Reprints 17(1): 12, [1976]
- 16 Bischoff F.: "Organic Polymer Biocompatibility and Toxicology"
Clin. Chem. 18(9): 869-894, [1972]
- 17 Smith, E.J. & Henley, M.W. & Adams, E.F. : "Siliconization of Parenteral Drug Packaging Components" (Technical Report No.12)
J. Parenter. Sci. Technol. 42, No.4S: Suppl., [1988]

-
- 18 Cutting W.C.: "Toxicity of Silicones"
Stanford Med. Bull. 10: 23-26, [1952]
- 19 Kimura K.K., Treon J.F. & Benson F.R.: "Therapeutic Use of Methylpolysiloxane"
Curr. Ther. Res. 6: 202-216, [1964]
- 20 Carson S., Weinberg M.S. & Oser B.L.: "Safety Evaluation of Dow Corning 360 Fluid and AntifoamA"
Toilet Goods Assoc. Cosmet. J. 45: 8-19, [1966]
- 21 Rowe V.K., Spencer H.C. & Bass S.L.: "Toxicological Studies on Certain Commercial Silicones and Hydrolyzable Silane Intermediates"
J. Ind. Hyg. Toxicol. 30(6): 332-352, [1948]
- 22 Dow Corning Corporation: "Summary of Health Data for Dow Corning 360 Medical Fluid, 1000 cSt"
Stand: 17.02.1997
- 23 Andrews J.: "Cellular Behaviour to injected silicone fluid: A preliminary report"
Plast. Reconstr. Surg. 38(6): 581-583, [1966]
- 24 Hawthorne G.A., Ballantyne D.L., Rees T.D. & Seidman I.: "Haematological effects of dimethylpolysiloxane fluid in rats"
J. Reticuloendothel. Soc. 7: 587-592, [1970]
- 25 Macdonald W.E., Lanier G.E. & Deichmann W.B.: "The Subacute oral Toxicity to the Rate of Certain Polydimethylsiloxanes"
AMA Arch. Ind. Health 21(6): 514-518, [1960]
- 26 Deapen D.M., Pike M.C., Casagrande J.T. & Brody J.S.: "The relationship between breast cancer and augmentation mammoplasty: an epidemiologic study"
Plast. Reconstr. Surg. 77: 361-368, [1986]
- 27 Schustermann M.A., Kroll S.S., Reece G.P. et al.: "Incidence of autoimmune disease in patients after breast reconstruction with silicone gel implants versus autogenous tissue: a preliminary report"
Ann. Plast. Surg. 31: 1-6, [1993]
- 28 Spiera H. & Kerr L.D.: "Scleroderma following silicone implantation: a cumulative experience of 11 cases"
J. Rheumatol. 20: 958-961, [1993]
- 29 Goldman J.A., Lamm S.H., Cooper W. & Cooper L.: "Breast implants are not associated with an excess of connective tissue disease (CTD)."
Arthritis Rheum. 35: 65-70, [1992]
- 30 Gabriel S.E., O'Fallon W.M., Kurland L.T., Beard CM, Woods J.E., Melton L.J.: "III. Risk of connective tissue diseases and other disorders after breast implantation"
N. Engl. J. Med. 330: 1697-1702, [1994]
- 31 Stedman D.F.: "Polysilanes keep Windschields Rain-free"
Can. Chem. Process. 3: 57-59, [1969]
- 32 Rieder, M. & Steinbach, H.H.: "Silikonisierte Glasoberflächen-Ihre Eigenschaften unter besonderer Berücksichtigung des Hydrophobeffektes"
Glastechn. Ber. 51(3): 55-61 [1978]
- 33 Preiss P.: "Silikone als wichtiger Bestandteil von Putz- und Pflegemitteln"
Seifen, Öle, Fette, Wachse 1: 20-22, [1976]

-
- 34 Ramsauer R.: "Über Wirkung von silikonhaltigen Lackpflegemitteln auf Windschutzscheiben"
Glastechn. Ber. 28: 451-455, [1955]
- 35 Noll, W. & Weißbach, H.: "Erzeugung und Wirkungsweise molekularer Filme auf silicatischen Werkstoffen"
Zement, Kalk, Gips 9: 476-486, [1956]
- 36 Lee, L.H.: "Wettability and Conformation of Reactive Polysiloxanes"
J. Colloid Interface Sci. 27(4): [1968]
- 37 Bumpstead D.T.: "The Application of Silicone Films to the Surfaces of Glass Containers and a comparative Study of their Effect on Mechanical Strength"
J. Soc. Glass Technol. 42: 204T-210T, [1958]
- 38 Hughes.: "Early Experiences in the Use of Silicon-treated Glassware"
J. Soc. Glass. Technol. 42: 214T-225T, [1958]
- 39 v.Czetsch-Lindenwald, H.: "Silikonisieren von Arzneiflaschen"
Pharm. Ind. 23: 427-430, [1963]
- 40 Kuntscher, H.: "Die Silikonisierung von Arzneifläschchen in der betrieblichen Praxis"
Pharm. Ind. 24: 543-546, [1962]
- 41 Riedel, L. : "Silikonisiertes Behälterglas"
Glas-Email-Keramo-Techn. 8: 176-178 [1957]
- 42 Steinbach H. & Sucker Chr.: "Die Assoziation des Wassers an gespreiteten Filmen. IX.: Benetzungseigenschaften silikonisierter Gläser"
Colloid Polym. Sci. 255: 452-459, [1977]
- 43 Dow Corning Corporation : "Siliconization with Dow corning Medical Materials "
unpublished user guide, Dow Corning, Midland [1983]
- 44 Peters, A.: "Einige Aspekte des physikalischen Verhaltens von Fiolax-Glas bei der Ampullierung"
Pharm. Ind. 34: 881-946, [1972]
- 45 Spitze, L.A. & Richards, D.O.: "Surface Studies on Glass Part 1. Contact Angles"
J. Appl. Phys. 18: 904-11 [1947]
- 46 Olsen D.A. & Osteraas A.J.: "The Critical Surface Tension of Glass"
J. Phys. Chem. 68: 2730-2732, [1964]
- 47 Rhee S.K.: "Surface Energy of Silane-treated Glass"
Mater. Sci. Eng. 19: 151-152, [1975]
- 48 Schwiete, H. E. & Langauer, T. & Auchter, G.: "Über Wirkung und Verhalten von Silikonen auf Glasoberflächen"
Glastech. Ber. 35: 65-71 [1972]
- 49 Noll W., Steinbach H. & Sucker Chr.: "Beiträge zur Grenzflächenchemie der Organopolysiloxane I: Das Verhalten der Siloxankette bei der Spreitung von a-w-Trimethylsiloxy-Dimethylpolysiloxanen"
Ber. Bunsen-Ges. phys. Chem. 67: 407-415 [1963]
- 50 Lee L.T., Lenk T.J. & Koberstein J.T.: "End Group Effects on Monolayers of Functionally-Terminated Poly(dimethylsiloxanes) at the Air-Water Interface"
Langmuir 10: 1857-1864, [1994]

-
- 51 Noll W., Steinbach H., & Sucker C.: "Beiträge zur Grenzflächenchemie der Organopolysiloxane. II: Das Spreitungsverhalten von Dimethyl- und Methylhydrogenpolysiloxanen in Abhängigkeit vom pH-Wert"
Kolloid Z.Z. Polym. 204: 94-101, [1965]
- 52 Steinbach H. & Sucker Chr.: "Die Assoziation des Wassers an gepreiteten Filmen-IV.: Polyorganosiloxane"
Colloid Polym. Sci. 252: 306-316, [1974]
- 53 Steinbach H.: "Die Assoziation des Wassers an gepreiteten Filmen - VI.: Einige Gesetzmäßigkeiten zwischen Oberflächenlösung und Volumenlösung"
Colloid Polym.Sci. 253(5): 937-953 , [1975]
- 54 Ashmead, B.V. & Owen, M.J.: "Adsorption of Polydimethylsiloxanes from Solutions on Glass"
J. Polym. Sci. Part A-2: 331-343 [1971]
- 55 Noll W., Steinbach H., & Sucker C.: "Beiträge zur Grenzflächenchemie der Organopolysiloxane. III: Der Einfluß von Substituenten auf das Spreitungsverhalten kettenpolymerer Siloxane"
Kolloid Z.Z. Polym. 236: 1-19, [1970]
- 56 Noll W., Steinbach H. & Sucker Chr.: "Monolayers of Polyorganosiloxanes on Water "
J. Polym. Sci. C34: 123-129, [1971]
- 57 Noll W., Steinbach H., & Sucker C.: "Beiträge zur Grenzflächenchemie der Organopolysiloxane. IV: Filme verzweigter und vernetzter Siloxane auf Wasser"
Kolloid Z.Z. Polym. 243: 110-119, [1971]
- 58 Noll W., Büchner W., Steinbach H., & Sucker C.: "Beiträge zur Grenzflächenchemie der Organopolysiloxane. V: Hydratationsphänomene in Filmen von Siloxanen mit hydrophilen Substituenten, insbesondere Silanolgruppen"
Kolloid Z.Z. Polym. 250: 9-19, [1972]
- 59 Fox H.W., Taylor W. & Zisman W.A.: "Polyorganosiloxanes... Surface Active Properties"
Ind. Eng. Chem 39(11): 1401-1409, [1947]
- 60 Garrett W.D. & Zisman W.A.: "Damping of Capillary Waves on Water by Monomolecular Films of Linear Polyorganosiloxanes"
J. Phys. Chem. 74(8): 1796-1805, [1970]
- 61 Granick S., Clarson S.J., Formoy T.R. & Semlyen J.A.: "Studies of Cyclic and Linear Poly(dimethylsiloxanes): Surface Pressures of the Monolayers in the Plateau Region"
Polymer 26: 925-929: [1985]
- 62 Lee L.T., Mann E.K., Langevin D. & Farnoux B.: "Neutron Reflectivity and Ellipsometry Studies of a Polymer Molecular Layer Spread on the Water Surface"
Langmuir 7: 3076-3080: [1991]
- 63 Mann E.K. & Langevin D.: "Poly(dimethylsiloxane) Molecular Layers at the Surface of Water and Aqueous Surfactant Solutions"
Langmuir 7: 1112-1117: [1991]
- 64 Mann E.K., Langevin D. & Lee L.T.: "Mixed Polymer-Surfactant Layers at the Air-Water Interface"
Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem. 98(3): 519-520, [1994]
- 65 Elliot G.E.P. & Riddiford A.C.: "Contact angles"
in: Recent progress in surface Science, Vol.2: 110-128; J.F. Danielli, K.G.A. Pankhurst & A.C. Riddiford eds. Academic press, New York [1964]

-
- 66 Elliot G.E.P. & Riddiford A.C.: "Dynamic Contact Angles I. Velocity effects on dynamic contact angle measurements"
J. Colloid Interface Sci. 23: 389-395, [1967]
- 67 Phillips M.C. & Riddiford A.C.: "Dynamic Contact Angles II. Velocity and Relaxation Effects for Various Liquids"
J. Colloid Interface Sci. 41(1): 77-85, [1972]
- 68 Ruckenstein E. & Lee H.S.: "Estimation of the Equilibrium Surface Free Energy Components of Restructuring Solid Surfaces"
J. Colloid Interface Sci. 120(1): 153-161, [1987]
- 69 Lee H.S. & Ruckenstein E.: " Surface Restructuring of Polymers"
J. Colloid Interface Sci. 120(2): 529-536, [1987]
- 70 Park J.M. & Andrade J.D.: "Dynamic Contact Angle Studies of N-Alkyl Derivatized Boro-Silicate Glass Surfaces"
in: Polymer Surface Dynamics, Andrade J.D. ed., 67-88, Plenum Press New York: [1988]
- 71 Bertoti I., Toth A., Mohai M. & Revesz M.: "Chemical State Determination by Combined x-Ray Excited Auger and Photoelectron Spectroscopies"
Acta Chim. Hung. (Models in Chemistry) 130(6): 837-855, [1993]
- 72 Gaarenstroom S.W. & Winograd N.: "Initial and final State Effects in the Spectra of Cadmium and Silver Oxides "
J. Chem. Phys. 67: 3500-3506, [1977]
- 73 Wagner C.D., Gale L.H. & Raymond R.H.: "Two-Dimensional Chemical State Plots: A Standardized Data Set for Use in Identifying Chemical States by X-Ray Photoelectron Spectroscopy"
Anal. Chem. 51(4), 466-469, [1979]
- 74 Petersen D.R., Owen M.J. & Parker R.D.: "X-ray methods"
in: The Analytical Chemistry of Silicones; A. L. Smith ed., Chemical Analysis, Vol. 112, 485-521, Wiley New York: [1991]
- 75 Leyden D.E.: "Silanes, Surfaces and Interfaces"
Gordon & Breach Science Publishers, New York: [1986]
- 76 Anderson jr., H.R. & Sachdev K.G.: "X-ray Photoelectron Spectroscopy in Understanding Adhesion Phenomena"
in: Treatise on Adhesion and Adhesives; Patrick R.L. ed., Vol. 6, 213, Marcel Dekker, New York: [1989]
- 77 Williams D.E. & Tangney T.J.: "Surface Silylation Mechanism Studies"
in: Silanes, Surfaces and Interfaces; Leyden D.E., 471-480,
Gordon & Breach Science Publishers, New York: [1986]
- 78 Sung N.H., Kaul A., Chin I. & Sung C.S.P.: "Mechanistic Studies of Adhesion Promotion by γ -aminopropyl triethoxy silane in α -Al₂O₃/polyethylene joint"
Polym. Eng. Sci. 22: 637-644, [1987]
- 79 Phillips L.W. & Hercules D.M.: "Surface Spectroscopic Studies of Organosilane Layers on Glass"
in: Silanes, Surfaces and Interfaces; Leyden D.E., ed. 235-264,
Gordon & Breach Science Publishers, New York: [1986]
- 80 Linton R.W., Miller M.L. Maciel G.E. & Hawkins B.L.: "Surface Characterization of Chemically Modified (trimethylsilyl) silicas by ²⁹Si Solid State NMR, XPS and IR-Photoacoustic Spectroscopy"
Surf. Interface Anal. 7: 196-203, [1985]

- 81 Cain J.F. & Sacher E.: "Auger Electron Spectroscopy of deposited Silane Layers"
J. Colloid Interface Sci. 67: 538-540, [1978]
- 82 Stupian G.: „Auger Spectroscopy of Silicones"
J. Appl. Phys. 45: 5278-5282, [1974]
- 83 Haque C.A. & Spiegler A.K.: "Study of Silicone Oil Contamination on relay Contacts Using Auger Electron Spectroscopy"
Appl. Surf. Sci. 4: 214-220, [1980]
- 84 Clark D.T., Peeling J. & O'Malley J.M.: "Application of ESCA to Polymer Chemistry. VIII. Surface Structures of AB Block Copolymers of Polydimethylsiloxane and Polystyrene"
J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 14: 543-550, [1976]
- 85 Erbil H.Y., Yassar B. Suzer S. & Baysal B.M.: "Surface Characterization of the Hydroxy-terminated Poly(epsilon-Caprolactone)/Poly(dimethylsiloxane) Triblock Copolymers by Electron Spectroscopy for Chemical Analysis and Contact Angle Measurements"
Langmuir 13(20): 5484-5493, [1997]
- 86 Hook T.J., Schitt R.L. Gardella J.A. Jr., Salvati L. Jr. & Chin R.L.: "Analysis of Polymer Surface Structure by Low-Energy Ion Scattering Spectroscopy"
Anal. Chem. 58: 1285-1290, [1986]
- 87 Senshu K., Furuzono T., Koshizaki N., Yamashita S., Matsumoto T., Kishida A. & Akashi M.:
"Novel Functional Polymers - Poly(dimethylsiloxane)-Polyamide Multiblock Copolymer.
8. Surface Studies of Aramid-Silicone Resin by Means of XPS, Static SIMS, and TEM"
Macromolecules 30(15): 4421-4428, [1997]
- 88 Volkov I.O., Gorelova M.M., Pertsin A.J., Filimonova L.V. Torres M.A.P.R. & Oliveira C.M.F.:
"Surface Segregation of Components in Poly(vinylchloride)- Polydimethylsiloxane and Polystyrene-
Poly(propylene Oxide) Solvent-Cast Blends"
J. Appl. Polym. Sci. 68(4): 517-522, [1998]
- 89 Wen J.M., Somorjai G., Lim F. & Ward R.: "XPS Study of Surface Composition of a segmented Polyurethane Block Copolymer Modified by PDMS End Groups and its Blends With Phenoxy"
Macromolecules 30(23): 7206-7213, [1997]
- 90 Duel L.A. Owen M.J.: "Esca Studies of Silicone release Coatings"
J. Adhes. 16: 49-59, [1983]
- 91 Millard M. & Pavlath A.: "Surface Analysis of Wool Fibers and Fiber Coatings by X-ray Photoelectron Spectroscopy"
Text. Res. J. 42: 460-463, [1972]
- 92 Morra M. Occhiello E., Marola R., Garbassi F., Humphrey P. & Johnson D.: "On the Aging of Oxygen Plasma-Treated Polydimethylsiloxane Surfaces"
J. Colloid Interface Sci. 137(1): 11-24, [1990]
- 93 Toth A., Bertoti I., Blaszo M., Banhegyi G., Bogнар A. & Szaplanczay P.: "Oxidative Damage of Silicone Rubber Surfaces. I. X-Ray Photoelectron Spectroscopic Study"
J. Appl. Polym. Sci. 52(9): 1293-307, [1994]
- 94 Hillborg H. & Gedde U.W.: "Hydrophobicity Recovery of Polydimethylsiloxane after Exposure to Corona Discharges"
Polymer 39(10): 1991-1998, [1998]

-
- 95 Fakes, D.W., Newton J.M., Watts J.F. & Edgell M.J.: "Surface Modification of a contact Lens Co-Polymer by Plasma-discharge Treatments"
Surf. Interface Anal. 10: 416-423, [1987]
- 96 Ferenczy G.G., Toth A., Bertoti I. & Suhai S.: "Valence Electronic Structure of selected Polyorganosiloxanes-X-ray Photoelectron Spectroscopy and Quantum Chemical Studies"
J. Phys.–Condens. Matter 9(22): 4781-4790, [1997]
- 97 Tossell J.A., Moore J.H., McMillan K. & Coplan M.A.: "O2p, Si 3p, and C 2p Interaction in the Highest Energy Occupied Molecular Orbitals of Methylated Siloxanes"
J. Am. Chem. Soc. 113: 1031-1038, [1991]
- 98 Seah M.P.: "Draft 2: ISO Standard: Surface Chemical Analysis – X-Ray Photoelectron Spectrometers – Calibration of Energy Scales", 14.06.1996
- 99 Swift P., & Shuttleworth D.: "Static Charge Referencing Techniques"
in: Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy, Briggs D. & Seah M.P.eds., 437-444, Wiley New York: [1983]
- 100 Seah M.P.: in Practical Surface Analysis, D. Briggs & M.P.Seah editors, Vol.1, Chapter 5, 283-297, Wiley Chichester: [1991]
- 101 Rothaar U., Rupertus V. & Oechsner H.: "XPS- and AES Investigations of Electron and Ion Beam Induced Effects on SK16 Glass Surfaces"
Fresenius J. Anal. Chem. 346: 96-98, [1993]
- 102 Barr T.L.: "An XPS Study of Si as it occurs in Adsorbents, Catalysts, and thin Films"
Appl. Surf. Sci. 15: 1-35, [1983]
- 103 Swift P.: "Adventitious Carbon-The Panacea for Energy Referencing?"
Surf. Interface Anal. 4: 47-51 [1982]
- 104 Sherwood P.M.A.: "Data Analysis in X-ray Photoelectron Spectroscopy"
in: Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy, Briggs D. & Seah M.P.eds., 445-474, Wiley New York: [1983]
- 105 Miller M.L. & Linton R.W.: "X-ray Photoelectron Spectroscopy of Thermally Treated SiO₂ Surfaces"
Anal. Chem. 57: 2314-2319, [1985]
- 106 Barr T.L.: "An ESCA Study of the Termination of the Passivation of Elemental Metals"
J. Phys. Chem. 82 (16): 1801-1810, [1978]
- 107 Merlen E., Lynch J., Bisiaux M. & Raatz F.: "Surface Modifications During Y Zeolite Dealumination"
Surf. Interface Anal. 16: 364-368, [1990]
- 108 Gross Th., Ramm M., Sonntag H. Unger W. Weijers H.M. & Adem E.H.: "An XPS Analysis of Different SiO₂ Modifications Employing a C1s as well as an Au 4f_{7/2} Static Charge Reference"
Surf. Interface Anal. 18: 59-64, [1992]
- 109 Sprenger D. & Anderson O.: "Deconvolution of XPS-Spectra"
Fresenius J. Anal. Chem. 341: 116-120, [1991]
- 110 Beamson G. & Briggs D.: "High Resolution XPS of Organic Polymers"
The Scientific ESCA 300 Database, Wiley: 268-269, [1992]

-
- 111 Briggs D.: "Handbook of X-ray and Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy"
Heyden & Son Ltd.: [1977]
- 112 Wagner C.D.: "Auger and Photoelectron energies and the Auger parameter: A data set"
in: Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy D. Briggs and Seah
M.P., Eds., 477-520, Wiley, New York: [1983]
- 113 Wagner C.D.: "Kinetic Energies of Auger Electrons: Experimental Data from Spectra Acquired by
X-ray Excitation" in: Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy D.
Briggs and Seah M.P., Eds., 521-526, Wiley, New York: [1983]
- 114 Wagner C.D., Passoja D.E., Hillery H.F., Kinisky T.G., Six H.A., Jansen W.T. & Taylor J.A.: "Auger
and Photoelectron Line Energy Relationships in Aluminium-Oxygen and Silicon-Oxygen Compounds"
J. Vac. Sci. Technol. 21: 933-944, [1982]
- 115 Holm R.: "Tiefeninformation aus ESCA-Spektren"
Vak. Techn. 23(7): 208-211, [1974]
- 116 Ballistrerie A., Garozzo D. & Montaudo G.: "Mass Spectral Characterization and thermal
Decomposition Mechanism of poly(dimethylsiloxane)"
Macromolecules 17: 1312-1315, [1984]
- 117 VandenHeuvel W.J.A., Smith J.L., Firestone R.A. & Beck J.L.: "Mass Spectrometry of
Methylcyclsiloxanes, Sources of Anomalous Peaks in Gas-Liquid Chromatography"
Anal. Lett. 5(5): 285-292, [1972]
- 118 Bletsos I., Hercules D., vanLeyen D. & Benninghoven A.: "Time-of Flight Secondary Ion Mass
Spectrometry of Polymers in the Mass Range 500-10000"
Macromolecules 20: 407-413, [1987]
- 119 Bletsos I., Hercules D., Magill J., van Leyen D., Niehuis E. & Benninghoven A.: "Time-of Flight
Secondary Ion Mass Spectrometry: Detection of Fragments from thick Polymer Films in the Range
 $m/z < 4500$ "
Anal. Chem. 60: 938-944, [1988]
- 120 Niehuis E., Heller T., Jürgens U. & Benninghoven A.: "Surface and Trace Analysis by High
resolution Time-of-flight secondary ion mass spectrometry"
J. Vac. Sci. Technol. 7(3): 1823-1828, [1989]
- 121 Bletsos I.V., Hercules, D.M., van Leyen D., Hagenhoff B., Niehuis E. & Benninghoven A.:
"Molecular Weight Distributions of Polymers Using Time-of-Flight Secondary-Ion Mass Spectrometry"
Anal. Chem. 63: 1953-1960, [1991]
- 122 Hagenhoff B., Benninghoven H., Bathel H. & Zoller W.: "Supercritical Fluid Chromatography and
Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry of Poly(dimethylsiloxane) Oligomers in the Mass
Range 1000-10000 Da"
Anal. Chem. 63: 2466-2469, [1991]
- 123 Zhuang H.Z., Gardella J.A. & Hercules D.M.: "Determination of the distribution of
Poly(dimethylsiloxane) segment lengths at the surface of Poly[(dimethylsiloxane)-urethane]-
segmented copolymers by time-of-flight secondary ion mass spectrometry"
Macromolecules 30(4): 1153-1157, [1997]
- 124 Dong X., Gusev A. & Hercules D.M.: "Characterization of Polysiloxanes with Different Functional
Groups by Time-Of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry"
J. Am. Soc. Mass Spectrom. 9: 292-298, [1998]

-
- 125 Dong X., Proctor A. & Hercules D.M.: "Characterization of Poly(dimethylsiloxane)s by Time-Of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry"
Macromolecules 30: 63-70, [1997]
- 126 Lub J., van Velzen P.N.T., van Leyen D., Hagenhoff B. & Benninghoven A.: "TOF-SIMS Analysis of the Surface of Insulators. Examples of Chemically Modified Polymers and Glass)"
Surf. Interface Anal. 12: 53-57, [1988]
- 127 Hattori A.: "Measurement of Glass Surface Contamination"
J. Non-Cryst. Solids 218: 196-204, [1997]
- 128 Daiser S.M. & MacKay S.G.: "Surface Analysis by Laser Ionization Applied to Polymeric Material"
Adv. Chem. Ser. 236: 728-743, [1993]
- 129 Griffiths P.R.: "Surface Analysis" in: Fourier Transform Infrared Spectrometry, Griffiths P.R. & de Haseth J.A. eds., 536-562, John Wiley & Sons, New York: [1983]
- 130 Tshmel A.E., Vettegren V.I. & Zolotarev V. M.: "Investigation of the Molecular Structure of Polymer Surfaces by ATR Spectroscopy"
J. Macromol. Sci. Phys. B-21: 243-264, [1982]
- 131 Chen J.X. & Gardella J.A.: "Quantitative ATR FT-IR Analysis of Surface Segregation of Polymer Blends of Polystyrene/Poly(dimethylsiloxane)-Co-Polystyrene"
Appl. Spectrosc. 52(3): 361-366, [1998]
- 132 Gardella J.A., Jr., Grobe G.L., Hopson W.L. & Eyring E.M.: "Comparison of Attenuated Total Reflectance and Photoacoustic Sampling for Surface Analysis of Polymer Mixtures by Fourier Transform Infrared Spectroscopy"
Anal. Chem. 56: 1169-1177, [1984]
- 133 Murthy R.S.S., Leyden D.E. & d'Alonzo R.P.: "Determination of Polydimethylsiloxane on Cotton Fabrics Using Fourier Transform Attenuated Total Reflection Infrared Spectroscopy"
Appl. Spectrosc. 39: 856-860, [1985]
- 134 Garton A., Stalow A. & Wiles D.M.: "Infrared Spectroscopic Characterization of Surface Coatings on Glass Fibers"
J. Mater. Sci. 16: 3211-3214, [1981]
- 135 Griffiths P.R. & de Haseth J.A.: "Fourier Transform Infrared Spectrometry" in: Chemical Analysis P.J. Elving & J.D. Winefordner eds. Vol.83: John Wiley & Sons, New York: [1983]
- 136 Blitz J.P., Murthy R.S.S. & Leyden D.E.: "Studies of Silylation of Cab-O-Sil with Methoxymethylsilanes by Diffuse Reflectance FTIR Spectroscopy"
J. Colloid Interface Sci. 121(1): 63-69, [1988]
- 137 Culler S.R. Ishida H. & Koenig J.L.: "FT-IR characterization of the Reaction at the Silane/Matrix Resin Interphase of Composite Materials"
J. Colloid Interface Sci. 109: 1-9, [1986]
- 138 Graf R.T., König J.L. & Ishida H.: "Characterization of Silane Treated Glass Fibers by Diffuse Reflectance Fourier Transform Spectrometry"
Anal. Chem. 56: 773-778, [1984]
- 139 McKenzie M.T. & Koenig J.L.: "Fourier Transform Diffuse Reflectance Infrared Study of Fibers, Polymer Films and Coatings"
Polym. Prep. (Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.) 25: 180-181, [1984]

-
- 140 Miller J.D. & Ishida H.: "Identification of Covalent Bonds Between Substituted Silanes and Inorganic Surfaces" in: Silanes, Surfaces and Interfaces, Leyden D.E. ed., 525-544, Gordon & Breach Science Publishers, New York: [1986]
- 141 König J.L.: „FTIR Studies of Interfaces“
in: Silanes, Surfaces and Interfaces, Leyden D.E. ed., 43-57,
Gordon & Breach Science Publishers, New York: [1986]
- 142 Ho W.-D. & Ma C.-C.: "Mid Infrared Reflectance of Silicone Resin Coating on Metal Substrates: Effect of Polymeric Binder's Absorption"
Infrared Phys. Technol. 38: 123-131, [1997]
- 143 Welsch T. & Frank H.: "A Study in High Temperature Silylation of Silica"
J. High Resolut. Chromatogr. Chromatogr. Commun. 8: 709-714, [1985]
- 144 McKenzie M.T. & Koenig J.L.: "Further Developments in the Methodology of Surface Analysis by FT-IR: Quantitative Aspects of Diffuse Reflectance Methods"
Appl. Spectrosc. 39: 408-412, [1985]
- 145 Hahn, T.D. & Hsu, S.L. & Stidham, H.D.: "Reflectance Infrared Spectroscopic Analysis of Polymers at the Air-Water Interface. Microstructure of Polydimethylsiloxane"
Macromolecules 30: 87-92, [1997]
- 146 Hansen W.N.: "Reflection Spectroscopy of Optical Coatings"
J. Opt. Soc. Am. 69: 264-272, [1979]
- 147 Lochmüller C.H. & Wilder D.R.: "Quantitative Photoacoustic Spectroscopy of Chemically-Modified Silica Surfaces"
Anal. Chim. Acta 118: 101-108, [1980]
- 148 Miller M.L., Linton R.W., Bush S.G. & Jorgenson J.W.: "Correlation of Retention Behaviour with Quantitative Surface Analysis of Octadecyl Bonded Chromatographic Supports"
Anal. Chem. 56: 2204-2210, [1984]
- 149 Roseman T.J., Brown J.A. & Scothorn W.W.: "Glass for Parenteral Products: A Surface View Using The Scanning Electron Microscope"
J. Pharm. Sci. 65(1): 22-29, [1976]
- 150 Scothorne W.W., Roseman T.J. & Hamlin W.E.: "Model Particulate Research Laboratory: I. Characterization of Glass for Parenteral Products"
Bull. Parenter. Drug Assoc. 30(3): 105-117, [1976]
- 151 Bullock S., Johnston E.E., Willson T., Gatenholm P. & Wynne K.J.: "Surface science of a filled polydimethylsiloxane-based alkoxysilane-cured elastomer"
J. Colloid Interface Sci. 210(1): 18-36, [1999]
- 152 Rabe J. & Stocker W.: "Oberflächenuntersuchungen an Gläsern unterschiedlicher Hersteller mit Atomic Force Microscopy"
Unveröffentlichter Arbeitsbericht, Institut für Physik, Humboldt-Universität zu Berlin, 24.06.[1996]
- 153 Oyoshi K., Hishita S., Wada K., Suehara S. & Aizawa T.: "Roughness Study of ion irradiated silica glass Surface"
Appl. Surf. Sci. 100, 374-377, [1996]

-
- 154 Garcia-Parajo M., Longo C., Servat J., Gorostiza P. & Sanz F.: "Nanotribological Properties of Octadecyltrichlorosilane Self-Assembled Ultrathin Films Studied by Atomic Force Microscopy: Contact and Tapping Modes"
Langmuir 13: 2333-2339, [1997]
- 155 Gauthier S., Aime J.P., Bouhacina T., Attias A.J. & Desbat B.: "Study of Grafted Silane Molecules on Silica Surface with an Atomic Force Microscope"
Langmuir 12: 5126-5137, [1996]
- 156 Huang J.Y., Song K.J., Lagoutchev A., Yang P.K. & Chuang T.J.: "Molecular Conformation and Nanomechanics of Self-assembled Alkylsiloxane Monolayers"
Langmuir 13: 58-64, [1997]
- 157 Kim H., Urban M.W., Lin F.F. & Meier D.J.: "Microwave Plasma reactions of Imidazole on Poly(dimethylsiloxane) Elastomer Surfaces - Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared Spectroscopic and Atomic Force Microscopic Studies"
Langmuir 12: 3282-3288, [1996]
- 158 Viswanathan R., Tian J. & Marr D.W.M.: "Morphology Characterization in Multicomponent Macromolecular Systems Using Scanning Probe Phase Microscopy"
Langmuir 13: 1840-1843, [1997]
- 159 Schmitz I., Schreiner M., Friedbacher G. & Grasserbauer M.: "Tapping-Mode AFM in Comparison to Contact-Mode AFM as a Tool for in Situ Investigations of Surface Reactions with Reference to Glass Corrosion"
Anal. Chem. 69: 1012-1218, [1997]
- 160 Yau W.W., Kirkland J.J. & Bly D.D.: "Modern Size Exclusion Liquid Chromatography"
John Wiley & sons, New York: [1979]
- 161 Hoffmann M. Krömer H. Kuhn R.: "Polymeranalytik I"
Georg Thieme Verlag Stuttgart: [1977]
- 162 Mays J.W. & Hadjichristidis N.: "Polymer Characterization using dilute Solution Viskosimetry"
In: Modern Methods of Polymer Characterization, Barth H. G. & Mays J.W. eds., 227-269,
Wiley-Interscience New York: [1991]
- 163 Dogson K. & Semlyen J.A.: "Studies of cyclic and linear poly(dimethylsiloxanes):
1. Limiting viscosity number-molecular weight relations"
Polymer 18: 1265-1268, [1977]
- 164 Mrkvickova L. & Radhakrishnan N.: "The SEC Estimation of [ETA]-M Relationship for Linear Poly(dimethylsiloxane) in Tetrahydrofuran"
Eur. Polym. J. 33(8): 1403-1404, [1997]
- 165 Lindner J.S. & Huang S.S.: "Low Angle Laser Light Scattering (LALLS) of Macromolecules"
In: Modern Methods of Polymer Characterization, Barth H. G. & Mays J.W. eds., 313-375,
Wiley-Interscience New York: [1991]
- 166 Benoit H. Grubisic Z., Rempp P.: "A Universal Calibration for Gel Permeation Chromatography"
J. Polym. Sci. B 5(9): 753-759, [1967]
- 167 Muller A.J. & Opila R.L.: "A New Rapid Screening Method for Silicones by Size-Exclusion chromatography"
Electr. Contacts 34: 289-300, [1988]

-
- 168 Dogson, K. & Sympson, D. & Semlyen, J.A.: "Studies of Cyclic and Linear poly(dimethylsiloxanes). Preparative Gel Permeation Chromatography" Polymer 19(11): 1285-1289, [1978]
- 169 Cassidy R.M., Hurteau M.T., Mislan J.P. & Ashley R.W.: "Preconcentration of Organosilicons on Porous Polymers and Separation by Molecular-Sieve and Reversed-Phase Chromatography with an Atomic Absorption Detection System" J. Chromatogr. Sci. 14(9): 444-447, [1976]
- 170 Kendrick T.C.: "Gel-Permeation Chromatography of Polydimethylsiloxanes" J. Polym. Sci. Part A-2 7: 297-307, [1969]
- 171 Montaudo M.S. Puglisi C. Samperi F. & Montaudo G.: "Application of Size Exclusion Chromatography Matrix-Assisted Laser desorption/Ionization Time-of-flight to the Determination of Molecular Masses in Polydisperse Polymers" Rapid Commun. Mass Spectrom. 12(9): 519-528, [1998]
- 172 Bletsos I.V., Hercules, D.M., van Leyen D., Hagenhoff B., Niehuis E. & Benninghoven A.: "Molecular Weight Distributions of Polymers using Time-of-Flight Secondary-Ion Mass Spectrometry" Anal. Chem. 63: 1953-1960, [1991]
- 173 Haney M.A.: "The Differential Viscosimeter. II. On-line Viscosity Detector for Size Exclusion Chromatography" J. Appl. Polym. Sci. 30(7): 3037-3049, [1985]
- 174 Venema A., v.d.Ven L.G.J. & v.d. Steege H.: "Degradation of Diluted Solutions of Silicone Stationary Phases During Storage" J. High Resolut. Chromatogr. Chromatogr. Commun. 2: 69-70, [1979]
- 175 Thomas T.H., Kendrick T.C.: "Thermal Analysis of Polydimethylsiloxanes. I. Thermal Degradation in Controlled Atmospheres" J. Polym. Sci. Part A-2 7: 537-549, [1969]
- 176 Clarson S.J. & Semlyen J.A.: "Studies of cyclic and linear poly(dimethylsiloxanes): 21. High Temperature thermal behaviour" Polymer 27: 91-95, [1986]
- 177 Biggs, W.R. & Fetzer, J.C. & Brown, R.J.: "Determination of Silicon Compounds by Gradient Liquid Chromatographic Separation with Direct Current Plasma Atomic Emission Spectrometric Detection" Anal. Chem. 59: 2798-2802, [1987]
- 178 Desbene P.L., Yver B. & Desmaziere B.: "Analysis of monomethyl- and dimethylsiloxane polymers and copolymers (functionalized or nonfunctionalized) by supercritical fluid chromatography" J. Chromatogr. A 813: 121-134, [1998]
- 179 Leyendecker D., Leyendecker D. & Höfler F.: "Überkritische Fluidchromatographie (SFC) 3. Anwendungen" GIT Fachz. Lab. 5: 465-471, [1989]
- 180 Just U., Mellor F. & Keidel F.: "Supercritical Fluid Chromatography - Mass Spectrometry and Matrix-Assisted Laser-Desorption Ionisation Mass Spectrometry of Cyclic Siloxanes in Technical Silicone Oils and Silicone Rubbers" J. Chromatogr. A 683: 105-113, [1994]
- 181 Steinmeyer R.D. & Becker M.A.: "Chromatographic Methods" in: The Analytical Chemistry of Silicones, A. Smith, Chemical Analysis, Vol 112, Wiley, New York: 255-303, [1991]

- 182 Hanneman L.F. : "Chromatographic Methods" in A. Smith: Analysis of Silicones, Chemical Analysis, Vol 41, Wiley, New York: 217-246, [1974]
- 183 Shatz, V.D. & Sturkovich, R.Ya. & Lukevics, E.: "Gas Chromatographic Analysis Of Organosilicon Compounds"
J. of Chromatography 165: 257-282, [1979]
- 184 Wurst M.: "Analyse von Organosiliciumverbindungen: III.Trennung und Bestimmung linearer und cyclischer Polydimethylsiloxane mittels Gaschromatographie"
Collect. Czech. Chem. Commun. 29: 1458-1465, [1964]
- 185 Carmichael J.B. & Heffel J.: "Verification of the Flory Theory of random Reorganization of Molecular Weight Distribution-Kinetics of Methylsiloxane Polymerization"
J. Phys. Chem. 69(7): 2213-2217, [1965]
- 186 Carmichael J.B. & Heffel J.: "Equilibrium Molecular Weight Distribution of Cyclic and Linear Methylsiloxanes"
J. Phys. Chem. 69(7): 2218-2223, [1965]
- 187 Brown J.F. & Slusarczuk G.M.: "Macrocyclic Polydimethylsiloxanes"
J. Am. Chem. Soc. 87: 931-932 [1965]
- 188 Carmichael J.B., Gordon D.J. & Ferguson, C.E.: "Analysis of Large Linear and Cyclic Methylsiloxanes and Computer Calculation of the Chromatographic Data"
J. Gas Chromatogr. 9: 347-349, [1966]
- 189 Lipsky S.R. & Duffy M.L.: "High Temperature Gas Chromatography: The Development of New Aluminium Clad Flexible Fused Silica Glass Capillary Columns with Thermostable Nonpolar Phases"
J. High Resolut. Chromatogr. Chromatogr. Commun. 9: 725-730, [1986]
- 190 Wachholz S., Keidel F., Just U.; Geissler H. & K  ppler K.: "Analysis of a Mixture of Linear and Cyclic Siloxanes by Cryo-Gas Chromatography-Fourier transform Infrared Spectroscopy and Gas Chromatography-Mass Spectrometry"
J. Chromatogr. A 693: 89-99, [1995]
- 191 Wachholz S., Keidel F., Just U.; Geissler H. & K  ppler K.: "Analysis of Siloxane Pyrolysis Products by Cryo-GC/FTIR and GC/MS"
Fresenius J. Anal. Chem. 352: 515-520, [1995]
- 192 Bonanno, A.S. & Griffiths, P.R. : "Characterization of Silicones by Direct-Deposition GC/FT-IR"
J. High Resolut. Chromatogr. Chromatogr. Commun. 18: 289-294, [1995]
- 193 Kala, S.V. & Lykissa, E.D. & Lebovitz, R.M.: "Detection and Characterization of Poly(dimethylsiloxane)s in Biological Tissues by GC/AED and GC/MS"
Anal. Chem. 69(7): 1267-1272, [1997]
- 194 Lykissa E.D., Kala S.V., Hurley J.B. & Lebovitz R.M.: "Release of Low Molecular Weight Silicones and Platinum from Silicone Breast Implants"
Anal. Chem. 69(7): 4912-4916, [1997]
- 195 Nakamura K., Refojo M.F., Crabtree D.V. & Leong F-L.: "Analysis and Fractionation of Silicone and Fluorosilicone Oils for Intraocular Use"
Invest. Ophthalmol. Visual Sci. 31(10): 2059-2069, [1990]
- 196 Dibeler H., Mohler F. & Reese M.: "Ionization and Dissociation of Methyl Siloxanes by Electron Impact"
J. Chem. Phys. 21: 180-181, [1953]

- 197 Orlov V. Yu.: "Dissociation of Methylsiloxanes under Electron Bombardement"
Journal of the General Chemistry of the USSR 37(10): 2188-2194 [1966], (Übersetzung von Zhurnal Obshchei Khim. 37(10): 2300-2307, [1966])
- 198 Orlov V. Yu.: "Electron Impact Fragmentation of Cyclocarbosiloxanes"
Org. Mass Spectrom. 4: 195-201, [1970]
- 199 Pickering G.R., Olliff C.J. & Rutt K.J.: "The Mass Spectrometric Behaviour of Dimethylcyclsiloxanes"
Org. Mass Spectrom. 10: 1035-1045, [1975]
- 200 Dow Corning Corporation: DC-360 medical fluid
Product Information No. 51-374F-93: [1991]
- 201 Bertrand M.J., Maltais L. & Evans M.J.: "Poly(dimethylsiloxane) as a Reference Standard for Exact Mass Measurement in Chemical Ionization Mass Spectrometry"
Anal. Chem. 59: 194-197, [1987]
- 202 Kovats E.: "Zusammenhänge zwischen Struktur und gaschromatographischen Daten organischer Verbindungen"
Fresenius Z Anal. Chem. 181: 351-366, [1961]
- 203 Kovats E.: "Gas Chromatographic Characterization of Organic Substances in the Retention Index System"
Adv. Chromatogr. 1: 229-247, [1965]
- 204 Wollrab A. & Schütz H.: "Der Retentions-Index in der Gaschromatographie I"
Pharm. unserer Zeit 17(3): 65-70, [1988]
- 205 Preisler L.: Separation of the Homologous Series of Methylcyclopolsiloxanes, Methylhydropolsiloxanes, Methyl ethylhydropolsiloxanes and Linear Methylpolsiloxanes by Means of Gas-Liquid Chromatography"
Z. Anal. Chem. 240: 389-397, [1968]
- 206 Fujimoto, S. & Ohtani, Yamagiwa KH. & Tsuge, S.: "Study on Retention Behaviour of Cyclic Siloxanes by High-Resolution Pyrolysis-Gas Chromatography with a Fused Silica Capillary Column"
J. High Resolut. Chromatogr. 13: 397-404, [1990]
- 207 Wright N. & Hunter M.J.: "Organosilicon Polymers. III. Infrared Spectra of the Methylpolsiloxanes"
J. American Chemical Society 69: 803-809, [1947]
- 208 Alvik T. & Dale J.: "Infrared and Raman Spectra of Cyclic Dimethylsiloxane Oligomers"
Acta Chem. Scan. 25, 2142-2148, [1971]
- 209 Kriegsmann H.: "IR- und Ramanspektren von Polysiloxanen"
in: Advances in Molecular Spectroscopy, 999-1014, Pergamon Press, Oxford: [1962]
- 210 Smith A.L.: "Infrared Spectra Structure-Correlation for Organosilicon Compounds"
Spectrochim. Acta 16: 87-105, [1960]
- 211 Young C.W., Servais P.C., Currie C.C. & Hunter M.J.: "Organosilicon Polymers. IV. Infrared Studies on Cyclic Disubstituted Siloxanes"
J. Am. Chem. Soc. 70: 3758-3764, [1948]

-
- 212 Richards R.E. & Thompson H.W.: "Infrared Spectra of Compounds of High Molecular Weight. Part IV. Silicones and Related Compounds"
J. Chem. Soc. 124-132, [1949]
- 213 Anderson D.R.: "Infrared, Raman and Ultraviolet Spectroscopy" in: "Analysis of Silicones", A.L.Smith:Chapter 10, 264-286, Chemical Analysis, Vol. 41: [1974]
- 214 Lipp E.D. & Lee Smith A.L.: "Infrared, Raman, Near-Infrared, and Ultraviolet Spectroscopy" in: Analysis of Silicones, A.L. Smith, 305-345, Chemical Analysis Vol. 112: [1974]
- 215 Lipp E.D.: "Application of Fourier Self-Deconvolution to the FT-IR Spectra of Polydimethylsiloxane Oligomers for determining Chain Length"
Appl. Spectrosc. 40: 1009-1011, [1986]
- 216 Madec, P.J. & Marechal E.: "Molecular Weight Determination of Silan-Terminated Poly(dimethylsiloxane) by Infrared Spectroscopy"
J. Polym. Sci. 18: 2417-2420, [1980]
- 217 Kauppinen J. K., Moffat D.G., Mantsch H.H. & Cameron D.G.: "Fourier Transforms in the Computation of Self-Deconvoluted and First-Order Derivative Spectra of Overlapped Band Contours"
Anal. Chem. 53: 1454-1457, [1981]
- 218 Thomas T.H.& Kendrick T.C.: "Thermal Analysis of Polydimethylsiloxanes. I.Thermal Degradation in Controlled Atmospheres"
J. Poly. Sci. Part A-2 7: 537-549, [1969]
- 219 Thomas T.H.& Kendrick T.C.: "Thermal Analysis of Polydimethylsiloxanes. II.Thermal Vacuum Degradation of Polysiloxanes with Different Substituents on Silicon and the Main Siloxane Chain"
J. Polym. Sci. Part A-2 8: 1823-1830, [1970]
- 220 Grassie N.& MacFarlane I.G.: "The Thermal Degradation of Polysiloxanes - I"
[Polydimethylsiloxane]
Eur. Polym. J. 14: 875-884, [1978]
- 221 Grassie N.& MacFarlane I.G.: "The Thermal Degradation of Polysiloxanes - II"
[Poly(Methylphenylsiloxane)]
Eur. Polym. J. 15: 415-422, [1979]
- 222 Grassie N.& Francey K.: "The Thermal Degradation of Polysiloxanes - III" [Poly(Dimethyl/Methyl Phenyl Siloxane)]
Polym. Degrad. Stab. 2: 53-66, [1980]
- 223 Grassie N.& Francey K.: "The Thermal Degradation of Polysiloxanes - IV" [Poly(Dimethyl/Diphenyl Siloxane)]
Polym. Degrad. Stab. 2: 67-83, [1980]
- 224 Zeldin M., Qian B.R., Choi S.J.: "Mechanism of Thermal Depolymerization of Trimethylsiloxy-Terminated Polydimethylsiloxane"
J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 21: 1361-1369, [1983]
- 225 Scala L.C., Hickam W.M. & Loeffler M.H.: "Effect of Oxygen Pressure on the Thermal Degradation of a Methylphenylsilicone"
J. Appl. Polym. Sci. 2: 297-301, [1959]
- 226 Martingil J., Martingil F.J., Deandressantos A.I., Ramossanchez M.C., Barrioarredondo M.T. & Chebibabuchala N.: „Thermal Behaviour of Medical Grade Silicone Oils“
J. Anal. Appl. Pyrolysis 42(2): 151-158, [1997]

-
- 227 Millet Q.L., Nguyen C., Zaffran C. & Koulbanis C.: "Optimization of External Oil Phase Systems By Differential Thermal Analysis"
Thermochim. Acta 67: 157-165, [1983]
- 228 Junginger H., Akkermans A. & Heering W.: "The Ratio of Interlamellarly Fixed Water to Bulk Water in O/W Creams"
J. Soc. Cosmet. Chem. 35: 45-57, [1957]
- 229 Lengyel B., Szekeley T. & Garzo G.: "Study of Degradation in Dimethylsiloxane containing Polymers by Dynamic Thermogravimetry and Pyrolysis Gas Chromatography"
Acta Chim. 74(2): 253-266, [1972]
- 230 Fujimoto, S. & Ohtani, H. & Tsuge, S.: "Characterization of polysiloxanes by High-Resolution pyrolysis-Gas Chromatography-MS"
Fresenius J. Anal. Chem. 331: 342-350, [1988]
- 231 Kleinert, J.C. & Weschler, C.J.: "Pyrolysis Gas Chromatographic-Mass Spectrometric Identification of Polydimethylsiloxanes"
Anal. Chem. 52: 1245-1248, [1980]
- 232 Scott D.W.: "Thermal Rearrangement of Branched-Chain Methylpolysiloxanes"
J. Am. Chem. Soc. 68: 356-358, [1946]
- 233 Garzo G., Tamas J., Szekeley T. & Ujszasi K.: "Thermal Decomposition of Branched-Chain Methylpolysiloxanes"
Acta Chim. Hung. 69: 273-299, [1971]
- 234 Chih-An Hu J.: "Chromatopyrography for Polymer Characterization"
Anal. Chem. 53: 311A-318A, [1981]
- 235 Gazicki M., Wröbel A.M., & Kryszewski M.: "Pyrolysis as a Means of Structural Studies on Plasma-Polymerized Organosilicones"
J. Appl. Polym. Sci. Appl. Polym. Symp. 38: 1-19, [1984]
- 236 Hoffmann S., Blomberg L.G., Buijten J., Markides K. & Wännman T.: "Gas Chromatographic-Mass Spectrometric Analysis of Compounds Generated upon Thermal Degradation of some Stationary Phases in Gas Chromatography Part -1"
J. Chromatogr. 302: 95-106, [1984]
- 237 Schmidt S., Hoffmann S. & Blomberg L.G.: "Gas Chromatographic-Mass Spectrometric Analysis of Compounds Generated upon Thermal Degradation of some Stationary Phases in Gas Chromatography - Part II"
J. High Resolut. Chromatogr. Chromatogr. Commun. 8: 734-740, [1985]
- 238 Dow Corning Health Care Industries: Dow Corning 365, 36% Dimethicone NF Emulsion-Technical Information
Dow Corning, France, 27. März, S.6 [1996]
- 239 Medical Materials, Dow Corning Corporation Midland Michigan: "Dow Corning® 365 Medical Grade Emulsion"
Bulletin No. 51-232A: Feb. [1975]
- 240 Bayer-AG, Geschäftsbereich Anorganische Industrieprodukte Geschäftsfeld Silicone, Leverkusen: Produktinformation: "Baysilone-Ölemulsionen"
Bestell-Nr. AI 12613, Ausgabe 4: [1997]

-
- 241 Dow Corning Health Care Industries: "Information Sheet about Dow Corning 365 36% Dimethicone NF Emulsion"
Nr. MMMV2392A-01: [1995]
- 242 Longman G.F.: "The Use of Instrumental Methods"
in: The Analysis of Detergents and Detergent Products, Chapter 6, 69-91,
John Wiley and Sons New York: [1975]
- 243 Enyeart C.R.: "Polyoxyethylene Alkylphenols-Composition"
in: Surfactant Science, Vol.1: Nonionic Surfactants, M.J. Schick, 59+74
Marcel Dekker Inc. New York: [1966]
- 244 Nadeau H.G.: Chapter 26: Instrumental Methods of Analysis
in: Surfactant Science, Vol.2: Nonionic Surfactants, M.J. Schick, 861-892,
Marcel Dekker Inc. New York: [1966]
- 245 Walz H. & Kirschnek H.: "Die Kernresonanz-Spektroskopie als wertvolle Ergänzung zur Infrarot- und Ultraviolett-Analyse grenzflächenaktiver Verbindungen"
Vortraege Original Fassung Intern. Kongr. Grenzflächenaktive Stoffe 3, Köln, 92-98, [1960]
- 246 Greff R.A. & Flanagan P.W.: "The Characterization of Nonionic Surfactants by NMR"
J. Am. Oil Chem. Soc. 40: 118-120, [1963]
- 247 Flanagan P.W., Greff R.A. & Smith H.F.: "Applications of High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectrometry to the Identification and Quantitative Analysis of Nonionic Surfactants"
Anal. Chem. 35(9): 1283-1285, [1963]
- 248 Crutchfield M.M., Irani R.R. & Yoder J.T. "Quantitative Applications of High-Resolution Proton Magnetic Resonance Measurements in the Characterization of Detergent Chemicals"
J. Am. Oil Chem. Soc. 41: 129-132, [1964]
- 249 Page T.F. & Bresler W.E.: "End-group Analysis and Number-Average Molecular Weight Determination of Some Polyalkylene Glycols and Glycol Polyesters using Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy"
Anal. Chem. 36(10): 1981-1985, [1964]
- 250 Ludwig F.J.: "Analysis of Ethylene Oxide and Propylene Oxide Adducts of Alkylphenols or Alcohols by Nuclear Magnetic Resonance, Gas-Liquid Chromatography and Thin-Layer Chromatography Procedures"
Anal. Chem. 40(11): 1620-1627
- 251 Anhoury M.L., Crooy P., de Neys, R. & Laridant A.: "Rapid Determination of Dimethyl Polysiloxane by Proton Magnetic Resonance Spectroscopy"
J. pharm. Sci. 65: 590-592 [1976]
- 252 Pouchert C.J.: The Aldrich Library of NMR Spectra
Edition II, Volume 2, Aldrich Chemical Comp., [1983]
- 253 Pouchert C.J.: The Aldrich Library of NMR Spectra
Edition II, Volume 1, Aldrich Chemical Comp., [1983]
- 254 Bauer K.H., Frömmering K.-H. und Führer C.: "Pharmazeutische Technologie"
3. neubearbeitete Auflage: 174-177, Stuttgart [1991]
- 255 Keller R.J.: The Sigma Library of FT-IR Spectra
Edition I, Volume 2: 67-84, Sigma Chemical Comp., [1986]

-
- 256 Conner C.J.: "Rapid Removal of Silicone lubricant from glassware"
Chemist Analyst 50: 84, [1961]
- 257 Lowry T.H.: "Removal of Silicones from Glassware"
J. Chem. Educ. 7: 841, [1997]
- 258 Dow Corning Corporation:
Bulletin 22-081A-72: [1972]
- 259 Norton, K.L. & Lange, A.J. & Griffiths, P.R.: "A Unified Approach to the Chromatography-FTIR Interface: GC-FTIR, SFC-FTIR with Subnanogram Detection Limits"
J. High Resolut. Chromatogr. 14: 225-229, [1991]
- 260 Garrido L., Pfeleiderer B., Jenkins B.G., Hulka C.A. & Kopans D.B.: "Migration and Chemical Modification of Silicone in Women with Breast Protheses"
Magn. Res. Med. 31, 328-330, [1994]
- 261 Anhoury M.L., Crooy P., De Neys, R. & Laridant A.: "Rapid Determination of Dimethyl Polysiloxane by Proton Magnetic Resonance Spectroscopy"
J. pharm. Sci. 65: 590-592, [1976]
- 262 Horner H.J., Weiler J.E. & Angelotti N.C.: "Visible and Infrared Spectroscopic Determination of Trace Amounts of Silicones in Foods and Biological Materials"
Anal. Chem. 32: 858-861, [1960]
- 263 Fuhrmann, J. & Glänzer, K.: "Quantitative Bestimmung von Silikonöl sowie dem Silikonisierungsgrad von Oberflächen mittels IR-Spektroskopie"
Pharm. Ind. 47(6): 652-656 [1985]
- 264 Sinclair A. & Hallam T.R.: "Silicone Determination in Beer and Yeast"
Analyst 96: 149-154, [1971]
- 265 Parker R.D.: " Atomic absorption spectrophotometric method for determination of Polydimethylsiloxane residues in pineapple juice: collaborative study"
J. Assoc. Off. Anal. Chem. 73(5): 721-723, [1990]
- 266 Hornung M. & Krivan V.: "Determination of Silicon in Biological Tissue by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry Using Slurry Sampling of Original and Pre-ashed Samples"
J. Anal. At. Spectrom. 12: 1123-1130, [1997]
- 267 Spanjers L.G.C. & de Kleijn J.P.: "The Determination of Traces of Silicon Oil in Pharmaceutical Preparations By Atomic Absorption Spectroscopy"
Pharm. Weekbl. Sci. Ed. 7(6): 291 [1985]
- 268 Hurtubise R.J.: " Determination of Silicon in Streptomycin by Atomic Absorption"
J. Pharm. Sci. 63(7): 1128-1129 [1974]
- 269 Miller J.R., Helprin J.J. & Finlayson J.S.: "Silicone Lubricant Flushed from Disposable Syringes: Determination by Atomic Absorption Spectrophotometry"
J. pharm. Sci. 58(4): 455-456 [1969]
- 270 Baker C.D. & Boddy M.R.: "Determination of Silicone Antifoam in Beer"
J. Inst. Brew. 83: 158-159, [1977]
- 271 Gooch E.G.: "Determination of Traces of Silicone Defoamer in Fruit Juices by Solvent Extraction/Atomic Absorption Spectroscopy"
J. Assoc. Off. Anal. Chem. 76(3): 581-583, [1993]

-
- 272 Kacprzak J.L.: "Atomic Absorption Spectroscopic Determination of Dimethylpolysiloxane in Juices and Beer"
J. Assoc. Off. Anal. Chem. 65: 148-150, [1982]
- 273 Doeden W.G., Kushibab E.M. & Ingala A.C.: "Determination of Dimethylpolysiloxanes in Fats and Oils"
J. Am. Oil Chem. Soc. 57: 73-74, [1980]
- 274 Neal P., Campbell A.D., Firestone D. & Aldridge M.H.: "Low Temperature Separation of Trace Amounts of Dimethylpolysiloxanes From Food"
J. Am. Oil Chem. Soc. 46: 561-562, [1969]
- 275 Paralusz C.M.: "Trace Organic Silicon Analysis Using Atomic Absorption Spectroscopy"
Appl. Spectrosc. 22: 520-526, [1968]
- 276 Abraham V.J. & Hatheway J.D.: "Determination of Siloxanes in Spent Sulfuric Acid"
At. Spectrosc. 13(3): 105-1077, [1992]
- 277 Evans D. J.: "Analysis of crosslinked silicones on wool by atomic absorption"
Text. Res. J. 65(2): 118-122, [1995]
- 278 Gooch E.G. & Kohl G.S. : "Silikonbestimmung auf Haaren mit AAS"
J. Soc. Cosmet. Chem. 39: 383 [1988]
- 279 Parker R.D.: "Determination of Organosilicon Compounds in Water by Atomic Absorption Spectroscopy"
Fresenius Z. Anal. Chemie 292: 362-364, [1978]
- 280 Pellenbarg R.: "Environmental Poly(organosiloxanes) (silicones)"
Environmental Science and Technology 13(5): 565-569, [1979]
- 281 Neal P.: "Note on the Atomic Absorption Analysis of Dimethylpolysiloxanes in the presence of Silicates"
J. Assoc. Off. Anal. Chem. 52: 875-876, [1969]
- 282 Funk W., Dammann V. Vonderheid C. & Oehlmann G.: "Statistische Methoden in der Wasseranalytik"
Verlag Chemie, [1983]
- 283 Frech W. & Cedergren A.: "Investigations Involved in Flameless Atomic Absorption Procedures. Part 7: A Theoretical and Experimental Study of Factors Influencing the Determination of Silicon"
Anal. Chim. Acta 113: 227-235, [1980]
- 284 Müller -Vogt G. & Wendl W.: "Reaction Kinetics in the Determination of Silicon by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry"
Anal. Chem. 53: 651-653, [1981]
- 285 Capes D.F., Herring D., Sunderland V.B., McMillan D. & McDonald C.: "The effect on Syringe Performance of Fluid Storage and Repeated Use: Implications for Syringe Pumps"
PDA J. Pharm. Sci. Technol. 50(1): 40-50, [1996]
- 286 Wichems D.N., Calloway C.Jr., Fernando R. & Jones B.T.: "Determination of Silicone in Breast Tissue by Graphite Furnace Continuum Source Atomic Absorption Spectrometry"
Appl. Spectrosc. 47(10): 1577-1579, [1993]
- 287 McCamey D.A., Ianelli D.P., Bryson L.J. & Thorpe T.M.: "Determination of Silicone in Fats and Oils by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry with In-Furnace Air Oxidation"
Anal. Chim. Acta 118: 119-126, [1986]

- 288 Kundu M. K.: "Bestimmung von Silikonen in Pflanzenölen durch flammenlose AAS"
Fette, Seifen, Anstrichm. 79: 170-173, [1977]
- 289 Gitelman H.J. & Alderman F.R.: "Determination of Silicon in Biological Samples Using
Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry"
J. Anal. At. Spectrom. 5: 687-689, [1990]
- 290 Leung F. Y. & Edmond P.: "Determination of silicon in serum and tissue by electrothermal atomic
absorption spectrometry"
Clin. Biochem. 30(5): 399-403, [1997]
- 291 Zhuoer H.: "Silicon Measurement in Bone and Other Tissues by Electrothermal Atomic Absorption
Spectrometry"
J. Anal. Atom. Spectrometry 9: 11-15, [1994]
- 292 Zhuang A., Yang P., Wang X., Deng Z. & Huang B.: "Preliminary Study on the Use of Palladium
as a Chemical Modifier for the Determination of Silicon by Electrothermal Atomic Absorption
Spectrometry"
J. Anal. At. Spectrom. 8: 1109-1111, [1993]
- 293 Welz B., Schlemmer G. & Mudavi J.R.: "Palladium Nitrate-Magnesium Nitrate Modifier for
Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry: Part 5: Performance for the Determination of 21
Elements"
J. Anal. At. Spectrom. 7: 1257-1271, [1992]
- 294 Fukushima M., Ogata T. & Haraguchi K. et al.: "Determination of Silicon in Electrolyte Solutions by
Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry Using Platinum as a Chemical Modifier"
J. Anal. At. Spectrom. 10: 999-1002, [1995]
- 295 Surmann P.: "Quantitative Analyse von Arzneistoffen und Arzneizubereitungen"
Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft Stuttgart: [1987]
- 296 Döppenschmidt S.A.: "Entwicklung und Validierung analytischer Methoden zur Bestimmung
verschiedener Glucocorticoide in Humanplasma und Humanserum"
Dissertation, Humboldt-Universität Berlin, 38-40, [1996]
- 297 Chemical Abstracts Service Source Index, 1907-1994 Cumulative
Chemical Abstracts Service (American Chemical Society) [1994]